N° d'ordre
63

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

pour obtenir le grade d'

INGÉNIEUR - DOCTEUR

par

François LAVANANT
Ingénieur E. N. S. C. R.
Licencié ès-Sciences

1re THÈSE : Contribution à l'étude de quelques Aluminates de calcium hydratés.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 mars 1963 devant la Commission d'Examen

MM. J. DECOMBE : Président
F. SALMON-LEGAGNEUR : Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes
J. TIROUFLET
P. BARRET } Examinateurs

N° d'ordre
63

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

pour obtenir le grade d'

INGÉNIEUR - DOCTEUR

par

François LAVANANT
Ingénieur E. N. S. C. R.
Licencié ès - Sciences

1re THÈSE : Contribution à l'étude de quelques Aluminates de calcium hydratés.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 mars 1963 devant la Commission d'Examen

MM. J. DECOMBE : Président
F. SALMON-LEGAGNEUR : Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes
J. TIROUFLET
P. BARRET } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548204_0005

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

Doyen

M. R. CIRY

Doyen honoraire

M. G. SIMON

Assesseur

M. R. LAGRANGE

Professeurs titulaires

MM. R. DENIS
J. DECOMBE
F. LAGRANGE
B. D'ORGEVAL-DUBOUCHET
C. ARNAL
J. ARBAULT
R. HUSSON
J. BOUCHARD
L. MARIOT
J. TIROUFLET
G. CLEMENT
P. BARRET

Professeurs sans chaire

MM. R. AMIOT
C. BARON
P. RAT
P. VERNIER

Maîtres de Conférences

MM. F. BUGNON
Mlle C. BULARD
J. CHAUDONNERET
J. FLECHON
Mlle D. HUET
J.P. MANGIN
L. REY
Mme G. WATELLE
P. PIGEAUD
M. DURAND
J. MORET-BAILLY

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Je prie mon maître, Monsieur le Professeur SALMON-LEGAGNEUR, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, qui a bien voulu se déplacer pour participer à mon jury de thèse, de trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Tous mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur DECOMBE qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, et à Monsieur le Professeur TIROUFLET qui a aimablement accepté d'en être membre.

Que Monsieur le Professeur P. BARRET, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer, ainsi que pour l'accueil très cordial qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Je remercie également Madame WATELLE pour l'aide qu'elle m'a apportée au cours de mes études radiocristallographiques ainsi que tous les Chercheurs du laboratoire de Chimie Générale.

C'est grâce à la Société des Ciments Lafarge que j'ai pu entreprendre et mener à bien ce travail ; j'exprime à son Directeur ma vive gratitude, ainsi qu'à Messieurs LHOPITALLIER, RIVES et DE SAINT CHAMANT. J'ai conscience d'avoir tiré grand profit également, au cours de nombreuses discussions scientifiques, des idées et conseils de Monsieur RABOT, alors Directeur du Centre de Recherches de la Société des Ciments Lafarge. Qu'il veuille bien accepter l'expression de ma grande reconnaissance.

Je n'oublie pas non plus les collaborateurs du Centre de Recherches de la Jonchère, qui m'ont régulièrement fourni les matières premières indispensables pour effectuer mes recherches.

A ma Femme

A ma Mère

A la mémoire de mon Père

INTRODUCTION

Depuis quelques années les méthodes expérimentales applicables à l'étude des hydrates se sont considérablement développées, tant en nombre qu'en possibilités nouvelles pour chacune d'entre elles.

Cependant si dans de nombreux cas les études ont principalement porté sur les équilibres des phases solides hydratées et de leurs solutions-mères d'une part, et sur l'observation directe de ces phases au moyen des méthodes physicochimiques (diffraction des rayons X, spectrographie infra-rouge, microscopie électronique ...) d'autre part, relativement peu d'hydrates ont fait l'objet d'études approfondies dans le domaine particulier des réactions entre phases solides et vapeur d'eau. Cependant de telles études sont importantes, non seulement au point de vue théorique mais au point de vue pratique quand il s'agit comme dans notre cas, d'aluminates de calcium hydratés intervenant dans la prise des ciments. En effet, la stabilité de ces hydrates ou au contraire leur évolution en présence de la vapeur d'eau atmosphérique, conditionne l'évolution des ciments, et par suite, la durée de vie des ouvrages pour la construction desquels ils ont été utilisés.

Il s'agit donc d'effectuer au laboratoire l'étude de l'influence de ces facteurs naturels que sont les facteurs météorologiques (température, humidité relative, teneur de l'air en gaz carbonique ...) qui sont des facteurs physiques qu'il est possible de définir alors avec précision.

L'étude que nous avons entreprise concerne les principaux aluminates de calcium hydratés. Ce sont des composés qui n'existent pour ainsi dire pas à l'état naturel si l'on excepte l'hydrocalumite, de formule approximative $4CaO,Al_2O_3,12H_2O$, découverte en Irlande par G.E. TILLEY, R. MEGAW et M.H. HEY (1). Ce minéral étant légèrement carbonaté sa structure ne s'apparente d'ailleurs que partiellement, comme nous le verrons, avec l'aluminate synthétique de même formule.

Les aluminates de calcium hydratés se forment dans des proportions plus ou moins importantes lors de l'hydratation de certaines espèces de ciments mais principalement des ciments dit alumineux.

Notre étude a porté sur quatre composés fondamentaux :

1 - L'aluminate tétracalcique hydraté, $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$
2 - L'aluminate bicalcique hydraté, $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$
3 - l'aluminate monocalcique hydraté, $CaO,Al_2O_3,10H_2O$
4 - L'aluminate tricalcique hydraté, $3CaO,Al_2O_3,6H_2O$

Remarque : Le nombre de molécules d'eau qui figure sur ces formules, correspond à ce que l'on suppose l'hydrate stable dans les conditions hygrométriques normales de nos climats tempérés.

En réalité, le nombre de molécules d'eau des trois premiers composés du moins, peut varier dans d'assez larges limites en fonction des conditions hygrométriques, donnant naissance à plusieurs hydrates dont les structures sont probablement parentes.

Le présent travail a pour but d'améliorer notre connaissance de la nature et des propriétés de l'eau dans ces cristaux, et par là, de poser un nouveau jalon dans la découverte de leur structure. Il n'est pas douteux

en effet, que ces corps possèdent une structure assez complexe, difficile à préciser par simple calcul, à partir des données radiocristallographiques ; d'autant plus que leur obtention en cristaux uniques, susceptibles d'être analysés par la méthode du cristal tournant, n'a pu être encore complètement résolue pour tous.

Une étude poussée des propriétés, mettant en oeuvre toutes les techniques que nous avons élaborées, jointes aux nombreuses autres techniques d'étude des hydrates, devrait permettre de choisir des modèles de structure compatibles avec l'existence même de ces propriétés, fournissant ainsi des arguments, à l'appui d'une interprétation des spectres de rayons X.

N.B. : Dans certaines figures nous serons amenés à utiliser quelques formules abrégées en usage traditionnellement dans de nombreuses publications ayant trait aux liants hydrauliques :

$C = CaO$

$A = Al_2O_3$

$H = H_2O$

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES

GENERALITES

Les aluminates de calcium hydratés ont fait l'objet de très nombreuses recherches depuis le début du siècle, recherches qui ont souvent progressé parallèlement au développement de l'industrie des ciments alumineux. Aujourd'hui encore, la plupart des travaux sont orientés vers une meilleure connaissance de ces ciments, qui présentent des propriétés spéciales remarquables.

Découverts par J. BIED (2) en 1908 au laboratoire de la Société J. et A. PAVIN de LAFARGE, ces ciments sont obtenus par mouture, après cuisson jusqu'à fusion ou non, d'un mélange de bauxite et de calcaire. Ce sont des ciments à prise lente mais à durcissement extrêmement rapide : 24 heures après leur mise en place, ils présentent déjà les 2/3 de leur résistance à 1 mois, et cette résistance reste elle-même toujours notablement supérieure à celle obtenue avec des ciments PORTLAND normaux. Ce sera donc le type de ciment idéal pour les ouvrages à mettre rapidement en service et pour lesquels le taux de résistance demandé au béton est élevé ... Il faut aussi mettre l'accent sur leur excellente tenue aux températures élevées : mélangés à des agrégats convenables certains de ces ciments peuvent constituer des bétons réfractaires résistant à des températures de plus de 1600°C.

On conçoit facilement le champ d'application que leur confère de telles propriétés.

Plusieurs ouvrages à caractère général traitent à la fois de cette question des ciments alumineux et des aluminates de calcium hydratés. Parmi les plus importants, on peut signaler les ouvrages de H. LAFUMA (3), H. KUHL (4), et F.M. LEA (5).

Sur le sujet des aluminates de calcium hydratés, plusieurs mises au point bibliographiques ont été également effectuées parmi lesquelles, celles de G.E. BESSEY (6) en 1938, H. H. STEINOUR (7) en 1951 et P. LHOPITALLIER (8) en 1960 semblent les plus importantes.

Toutefois, malgré la somme considérable de travaux consacrés aux aluminates de calcium hydratés, le sujet est loin d'être épuisé et de nos jours, un nombre important de chercheurs s'y consacrent encore, mettant en oeuvre à peu près toutes les techniques modernes d'investigation.

Dans une première partie de ce chapitre, nous donnerons d'abord un bref aperçu historique sur leur découverte et leur identification, leurs préparations, l'étude de leur déshydratation et enfin, les théories structurales proposées à leur sujet, puis en second lieu, une vue d'ensemble des travaux actuellement en cours dans divers laboratoires, et dont nous avons connaissance.

I - Découverte et identification des composés.

a) Aluminate tricalcique cubique $3CaO,Al_2O_3,6H_2O$.

L'existence de ce composé a été mise en évidence en 1900 par E.T. ALLEN et H.F. ROGERS (9) dans les produits de cristallisation d'une solution

chaude d'aluminates anhydres. Par comparaison avec le cristal $3SrO,Al_2O_3,6H_2O$, ils lui attribuent la formule $3CaO,Al_2O_3,6H_2O$, formule qui s'est révélée exacte. En 1925, W.H. Mac INTIRE et W.M. SHAW (10) le préparent de nouveau en faisant bouillir de l'alumine dans de l'eau de chaux, mais n'obtiennent ainsi qu'un composé souillé d'alumine. Ce n'est qu'en 1929 qu'il semble avoir été préparé pour la première fois avec une assez grande pureté par T. THORVALDSON, N.S. GRACE et V.A. VIGFUSSON (11) en hydratant le composé anhydre $3CaO,Al_2O_3$, à l'aide de la vapeur d'eau sous pression à 150°C. Ces derniers auteurs en donnent une description assez précise : poudre blanche de densité 2,52 dont le spectre de rayons X conduit à attribuer au réseau une structure cubique centrée de maille égale à 12,57 Å, chaque maille contenant 8 molécules élémentaires. Au point de vue optique, le produit qu'ils obtiennent est un cristal isotrope d'indice de réfraction n = 1,605. Cet ensemble remarquable de données, publié par T. THORVALDSON, N.S. GRACE et V.A. VIGFUSSON, n'a pas été démenti depuis dans ses grandes lignes; le spectre de rayons X est connu sans ambiguité (tableau I). Divers modes de préparations en ont été proposés par la suite par G. ASSARSSON (12), K. KOYANAGI (13), J. LEFOL (14), M.J. BROCARD (15)... C'est l'aluminate qui, thermodynamiquement, a été reconnu le plus stable et vers lequel évolueraient les autres aluminates sous l'action conjuguée de la chaleur et de l'humidité.

b) Aluminate tétracalcique hydraté.

L'existence d'un composé de formule $4CaO,Al_2O_3,12H_2O$ a été signalée pour la première fois par LE CHATELIER (16) de 1883 à 1887 dans ses célèbres travaux sur la constitution des mortiers hydrauliques. Vers 1925, H. LAFUMA (3) le préparait de nouveau par addition de chaux à une solution d'aluminate de calcium. C.W.R. MYLIUS (17), en 1933, en étudie de nouvelles préparations et écrit la formule $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$.

SPECTRES DE RAYONS X DE L'ALUMINATE

$3\ CaO,\ Al_2O_3,\ 6\ H_2O$ -

T.THORVALDSON (1929) N.S.GRACE et V.A.VIGFUSSON		A. S. T. M.		Ciments Lafarge	
d_{hkl} en Å	Intensité	d	I	d	I
5,I3	F	5,I4	9	5,I3	90
4,45	F	4,453	4	4,435	41
		3,366	6	3,555	56
3,36	F	3,I49	5	3,I4	46
3,I4	F	2,8I6	8	2,8I	8I
2.8I4	FF			2,68	5
2,68	tf	2,57I	2	2,56	I4
2,57	f			2,47	30
2,47	M	2,469	3	2,295	100
2.30	FF	2,30	10	2,22	4
		2,22	1	2,04	95
2,04	FF	2,043	9	1,99	7
1,99	tf	1,99I	1	1,85	1
1,8I5	f	1,8I7	1	1,81	9
				1,78	3
1,742	F	1,746	4	1,74	37
1,7I0	f	1,7I4	3	1,71	21
		1,683	5	1,68	52
1,6I9	F	1,599	2	1,60	13
1,595	M			1,57	13
cubique a = I2,57 Å 8 molécules par maille d = 2,52		cubique a = I2,57 Å 8 molécules par maille d = 2,52		cubique a = I2,57 Å 8 molécules par maille d = 2,53	

TABLEAU I

Dans ses nombreux travaux de 1930 à 1938, G. ASSARSSON (12) signale l'existence de deux variétés α et β correspondant toutes les deux, selon lui, à la formule $4CaO,Al_2O_3,14H_2O$ et une troisième γ ne contenant que 12 molécules d'eau. Le spectre de la forme α comporte selon l'auteur une première raie de diffraction intense à d = 8,14 Å, tandis que la forme β comporte une première raie forte à d = 7,71 Å; G. ASSARSSON donne également les indices de réfraction caractéristiques des deux formes.

Par la suite, les plus importants travaux concernant l'étude de cet aluminate ont été réalisés en 1943 par L.S. WELLS, W.F. CLARKE et H.F. Mc MURDIE (18). Ces auteurs n'en décrivent qu'une seule variété caractérisée par un spectre de rayons X présentant une première raie forte à d = 8,2 Å.

En 1953 cependant, J. D'ANS et H. EICK (19) distinguent à nouveau d'une manière optique, deux variétés α et β dont les indices de réfraction respectifs ne sont pas très éloignés de ceux donnés par G. ASSARSSON près de 20 ans plus tôt.

En 1957, M.H. ROBERTS (20) confirme une nouvelle fois leur existence et donne comme premières équidistances caractéristiques : 8,2 Å pour la forme α et 7,9 Å pour la forme β. Les deux variétés correspondraient selon lui à l'hydrate à $13H_2O$, celui-ci étant lui-même obtenu par séchage d'un nouvel hydrate à $19H_2O$ qu'il est le premier à signaler (plus grande équidistance caractéristique : 10,6 Å).

Dans sa thèse en 1958, F.G. BUTTLER (21), s'il admet l'existence possible de "polytypes" ne parvient à identifier correctement qu'une seule variété présentant une première raie forte à 7,92 Å.

Récemment, F.E. JONES et M.H. ROBERTS (22) ont cependant confirmé dans un important travail, l'existence d'un hydrate à $19H_2O$, seul stable au contact de la solution-mère donnant naissance par sèchage, aux deux variétés

α et β à $13H_2O$, dont ils donnent les spectres détaillés.

Le tableau II donne un aperçu des différents spectres de rayons X qui ont été proposés par les auteurs cités pour les hydrates qu'ils ont reconnus, dans une atmosphèfe à degré hygrométrique normal.

Comme on peut le remarquer malgré d'importantes variantes, suivant les auteurs, on peut penser que les deux formes α et β existent, et qu'elles présentent probablement comme premières équidistances caractéristiques, les valeurs : 8,2 Å et 7,9 Å environ. A l'appui de leur existence viennent également d'ailleurs, les travaux des auteurs ayant approfondi l'étude optique des cristaux. (Indices de réfraction différents)

Quant à la nature de ces formes elles-mêmes, G. ASSARSSON pensait que la forme α se formerait préférentiellement au contact de solutions riches en chaux et inversement pour la forme β, tandis que G.E. BESSEY (6) en 1938 penchait pour l'hypothèse selon laquelle l'une des formes serait légèrement carbonatée, thèse qui a été reprise récemment par SELIGMAN et GREENING (23) (1962). BUTTLER, nous l'avons vu, admet l'existence de "polytypes" pouvant différer les uns des autres par des différences d'empilement du motif élémentaire.

Quant à F.E. JONES et M.H. ROBERTS, ils constatent toujours l'existence des deux formes, mais sans en donner de véritable explication. Pour eux, la prédominance de l'une ou l'autre variété dans les mélanges, semble procéder du simple hasard.

Bien que ces problèmes de la distinction des deux formes soient restés mal élucidés, des paramètres de mailles hexagonales ont été proposés par FEITNECHT (24) [a = 3,76 Å ; c = 7,9 Å], J.S. WELLS et ses collaborateurs (18) [a = 5,74 Å ; c = 8,2 Å], F.G. BUTTLER et ses collaborateurs (25) [a = 5,74 Å ; c = 7,92 Å.].

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X PAR L'ALUMINATE TETRACALCIQUE

(premières raies)

Variété α

I4 H_2O		I3 H_2O	
G. ASSARSSON 1936		F.E.JONES et M.H.ROBERTS 1959	
d (Å)	I	d (Å)	I
8.I4	F	8,20	10
		4,63	2
		4,11	5
3,76	TF	3,88	7
		3,63	1
3,44	tf	3,5I	2
		3,02	2
2,87	F	2,88	9
...		etc...	

Variété non précisée (probablement α)

I3 H_2O	
L.S.WELLS, W.F.CLARKE et H.F.Mc MURDIE 1943	
d (Å)	I
8,20	TF
4,1	m
3.9	m
2,73	f
2,9	tf
...	

Variété β

I4 H_2O		I3 H_2O	
G. ASSARSSON 1936		F.E.JONES et M.H.ROBERTS 1959	
d (Å)	I	d (Å)	I
7,7I	F	7,9	10
		4,95	1
		4,75	1
		4,62	1
		4,54	2
		4,48	4
4,0I	F	3,95	6
		3,88	4
3,80	F	3,76	1
		3,62	4
3,48	tf		
3,3I	tf	3,3I	7
2,99	f	2,88	8
2,87	F		
...		...	

Variété non précisée (probablement β)

I3 H_2O	
F.G. BUTTLER et collaborateurs 1959	
d (Å)	I
7,92	TTF
4,50	tf
4,10	tf
3,99	TF
3,88	tf
3,63	f
2,87	F
...	

TABLEAU II

Ces derniers auteurs admettent également l'existence d'une forme rombohédrique, ou monoclinique comme C.E. TILLEY, R. MEGAW et M.H. HEY (1) d'une part, et F.M. LEA (5) (voir page 24).

En conclusion, si les données de la littérature, malgré leur imprécision, sont suffisantes pour permettre l'identification des composés, elles ne permettent pas, à notre avis, d'aller plus loin. Nous pensons pour notre part, qu'il est fondamental de préciser correctement la nature et les conditions de formation des variétés α et β , si l'on ne veut pas courir le risque d'embrouiller un problème déjà assez confus, par des interprétations hâtives basées sur l'observation de propriétés globales, correspondant à des mélanges de phases.

c) Aluminate bicalcique hydraté.

Cet aluminate fut mis en évidence vers 1900 par E.T. ALLEN et H.F. ROGERS (9) par action de l'eau de chaux sur l'aluminium métallique. Les auteurs lui attribuent la formule $2CaO,Al_2O_3,7H_2O$. Signalé en 1909 par NORTH (26), puis en 1925 par LAFUMA (5) qui l'obtenait par hydrolyse de $4CaO,Al_2O_3,12H_2O$, sa préparation fut mise au point d'une manière plus précise par G. ASSARSSON (12) C.W.R. MYLIUS (17) et R. SALMONI (26) entre autres. Des divergences existent, également, plus ou moins importantes, dans ses données optiques et radiocristallographiques.

ROBERTS, en 1957 (20), en signale deux formes α et β ayant pour premières équidistances respectives : 10,7 Å et 10,4 Å ; puis, avec F.E. JONES (22), en 1961, en cite trois variétés qu'il désigne cette fois par β , α_1 et α_2.

La probabilité d'existence de deux (ou trois) variétés α et β apparaît moins certaine pour ce composé, que pour l'aluminate tétracalcique.

Mis à part F.E. JONES et M.H. ROBERTS (22), peu d'auteurs sont affirmatifs sur ce point. F.G. BUTTLER (21) cite encore l'existence possible de "polytypes", mais n'apporte pas de preuves véritables d'existence de deux variétés. E.T. CARLSON (27), en 1958, observe des variations de la première équidistance entre 10,9 Å et 10,4 Å par déshydratation de 9 à 8H_2O environ, mais sans conclure, d'une façon formelle, à l'existence de deux variétés. Dans l'esprit de l'auteur, il semble qu'il s'agisse plutôt d'un déplacement continu de raies. Le tableau III donne les spectres de rayons X des différents auteurs cités. Pour la majorité des investigateurs, il s'agirait d'un cristal hexagonal, ce qui est mis en doute par CARLSON entre autres.

En conclusion, si la littérature donne un ensemble de données permettant d'identifier le composé, il est difficile également de formuler des interprétations. F.E. JONES et M.H. ROBERTS donnent par exemple des spectres présentant une telle abondance de raies, qu'il est difficile de trouver ailleurs des points de comparaison permettant d'établir des certitudes, et ceci d'autant plus, que ce n'est que depuis quelques années que les auteurs semblent avoir pris pleinement conscience, de l'importance de la détermination exacte des niveaux d'hydratation et du taux de carbonatation des produits, lors de leur examen : deux choses qui ont certainement été génératrices de confusions.

d) Aluminate monocalcique hydraté.

Cet aluminate qui est maintenant reconnu comme le plus important au point de vue des ciments alumineux, est pratiquement resté dans l'ombre jusqu'à ces dix dernières années.

Découvert en 1936 par G. ASSARSSON (12), par cristallisation à 5°C d'une solution d'aluminate de calcium, il a disparu de la littérature jusqu'en

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DE L'ALUMINATE BICALCIQUE OCTAHYDRATE

L.S. WELLS et COL. 1943		MIDIGLEY - LEA 1952		F.E.JONES et M.H.ROBERTS 1961					
				β		α1		α2	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
10,6	FF	10,7	10			10,7	10	10,7	10
				10,5	10				
5,3	F	5,36	8			5,36	7	5,36	6
				5,24	7	5,01	2		
								5,00	2
						4,67	1		
						4,54	2		
						4,40	2		
				4,34	3 f				
		4,25	1			4,26	2		
		4,10	1						
						4,10	3		
		3,94	1			3,96	3		
								3,82	1
		3,80	2			3,81	3		
								3,68	1
						3,67	2		
				3,63	1				
3,55	m	3,58	6			3,58	5	3,58	4
						3,53	2		
				3,49	4				
						3,40	1		
				3,27	2	3,27	2		
						2,90	3		
								2,89	4
2,87	F			2,87	6	2,87	9	2,87	9
		2,86	7						
		2,73	2	2,73	2				
2,69	f	2,68	6	2,68	1				
2,54	f	2,54	7	. . .		. . .		. . .	
		2,49	2						
2,48	m	2,45	1			etc		etc	
		2,39	6						
		2,24	3						
		2,15	1						
2,11	f	2,10	5						
		2,03	1						
		1,97	3						
1,955	f	1,94	1						
		1,84	3						
1,835	f	1,79	1						
		1,73	1						
		1,67	6						
1,667	m	1,65	4						
1,591	f	1,59	4						
		1,51	2						
1,443	m	1,44	3						
		etc...							

TABLEAU III

1952, date à laquelle, LONGUET (30) le remit à jour.

L.S. WELLS, W.F. CLARKE et H.F. Mc MURDIE (18) vers 1943, en particulier, le tenaient pour très hypothétique. G. ASSARSSON (12) en donna pourtant un spectre de rayons X, mais celui-ci était tronqué étant donné l'existence d'une raie importante aux petits angles (14,2 Å), difficile à mettre en évidence avec les premiers appareils de radiocristallographie.

Certains auteurs dont M.J. BROCARD (15) en 1948 parlèrent d'une phase hexagonale dont les raies de diffraction des rayons X se rapporchaient de celles données par G. ASSARSSON, mais se gardèrent de conclure.

C'est en 1956 que J. FARRAN (29) découvrait que c'était le constituant majeur d'un ciment alumineux normalement hydraté, constituant responsable de la prise.

Depuis, la formation et les propriétés de ce composé ont été étudiées entre autre par LEA (5), CARLSON (32) F.E. JONES et M.H. ROBERTS (23). Son diagramme de rayons X est connu avec une précision suffisante pour identifier le composé. M.J. BROCARD en proposa l'indexation dans une maille hexagonale ($a = 9,45$ Å , $c = 14,6$ Å), indexation avec laquelle F.G. BUTTLER (21) en 1958 n'est pas d'accord, tandis que ROBERTS et JONES le seraient. En définitive, malgré le nombre d'investigations, la caractérisation de l'hydrate de l'aluminate monocalcique reste encore assez sommaire.

II - Méthodes générales de préparation.

Dans le chapitre précédent, nous avons relaté quelques méthodes de préparation employées par les auteurs. Une récapitulation de ces méthodes a

été faite par G.E. BESSEY (6) en 1938. Depuis cette époque, elles sont restées les mêmes dans leurs principes. On peut les résumer en 5 groupes :

1° Action de l'eau de chaux sur l'aluminium métallique.

2° Action de l'hydroxyde de calcium sur l'hydroxyde d'aluminium.

3° Double décomposition par addition de chaux ou de sels de calcium à une solution d'aluminates de potassium ou de sodium.

4° Hydratation d'aluminates anhydres.

5° Précipitation à partir de solutions métastables d'aluminates (obtenues par agitation d'aluminates anhydres ou de ciments alumineux dans de l'eau puis filtration). La précipitation s'obtient par refroidissement ou addition de quantités variables dechaux ou d'eau de chaux.

Les mérites de ces différents modes de préparation ont été discutés par de nombreux auteurs, et c'est la dernière des méthodes ci-dessus qui est actuellement la plus usitée.

C'est en jouant sur la température à chaque stade de la préparation, les proportions de réactifs, les temps de cristallisation, que l'on obtient l'un ou l'autre des aluminates. L'obtention de phases pures est très délicate et, sauf pour l'obtention de l'aluminate tricalcique, requiert des modes opératoires extrêmement précis.

Il en résulte que les modes de préparation apparaissent d'après leur description (voir page 37) assez empiriques. Il n'en est rien : chaque mode de préparation repose sur des bases logiques résultant de l'étude du diagramme Al_2O_3 - CaO - H_2O, à différentes températures. Le résumé de nos connaissances sur ce diagramme, a été effectué par P. LHOPITALLIER (8) en 1960.

La figure 1, représente par exemple le diagramme établi par A. PERSIVAL et H.F.W. TAYLOR (30) à 21°C. En ordonnée, nous avons la concentration en

SYSTEME $Al_2O_3 - CaO - H_2O$ à 21°
d'après Percival et Taylor (1958)

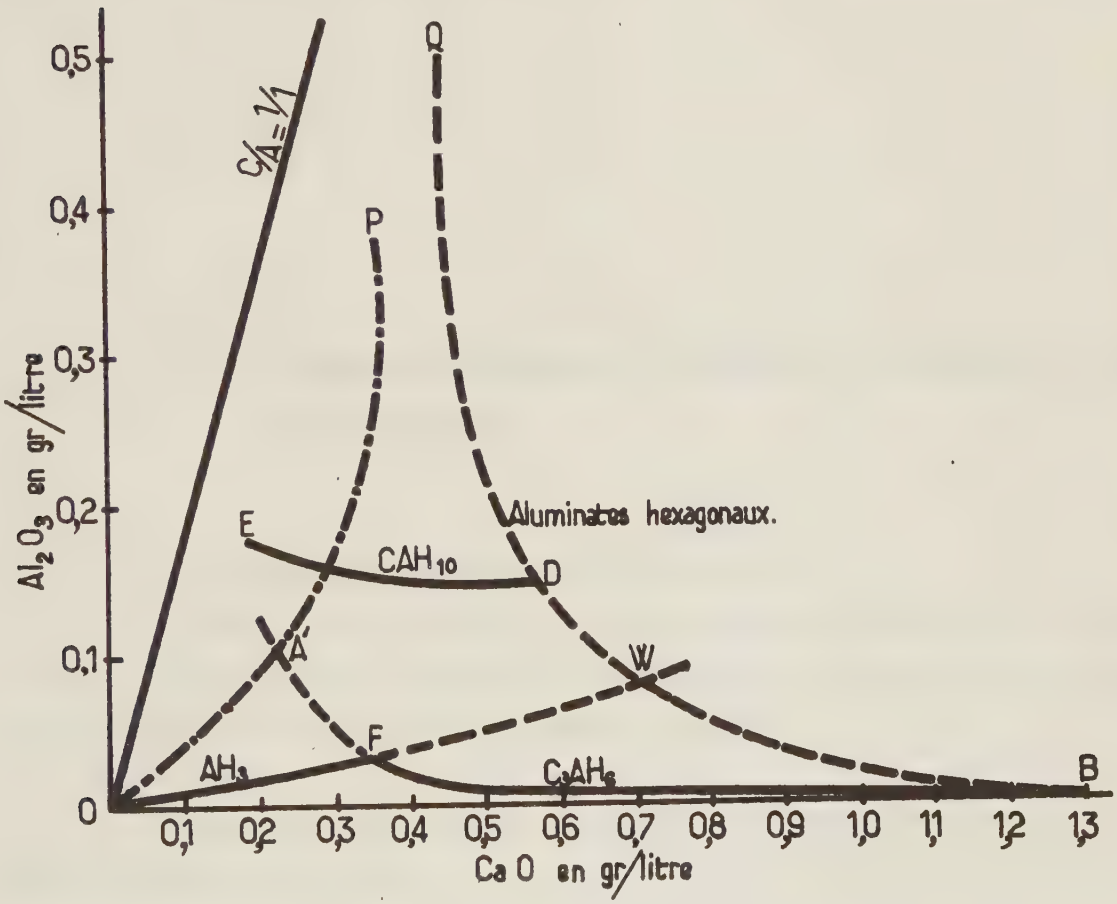


Fig 1

Al_2O_3 (en gr/litre) et en abscisse la concentration en CaO (en gr/litre). Ce diagramme permet de prévoir les phases solides qui vont précipiter au contact de solutions de différentes concentrations en chaux et en alumine.

(Récemment F.E. JONES et M.H. ROBERTS (22) ont pu montrer que les aluminates "hexagonaux" stables au contact des solutions-mères n'étaient pas $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ ni $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$ mais $4CaO,Al_2O_3,19H_2O$ et α_1-$2CaO,Al_2O_3,8$ à $9H_2O$.)

III - Etude bibliographique du problème de l'hydratation et de la déshydratation.

a) Aluminate tricalcique $3CaO,Al_2O_3,6H_2O$.

Comme nous l'avons vu, la formule de ce composé ainsi que la plupart de ses propriétés physicochimiques sont connues sans ambiguïté. Seul son processus de déshydratation reste peut être à préciser.

Selon GE. BESSEY (6), cet aluminate est stable jusqu'à 200°C environ. Divers auteurs cités par ce dernier (LEFOL, THORVALDSON et NACKEN), l'ont étudié par chauffage à différentes températures jusqu'à poids constant, et constatent une perte d'eau de 4,5 molécules de 200°C à 350°C environ. D'après BUSSEN (31), la déshydratation jusqu'à 1,8 H_2O serait réversible, tandis qu'au-delà il y aurait destruction de la structure. La première transformation se ferait avec rétrécissement de la maille jusqu'à 11,94 Å, correspondant à la transformation des groupes $[Al(OH)_6]$ en $[Al(OH)_4]$, le stade ultime étant $[AlO_4]$.

P. LONGUET (28) constate une première phase dans la déshydratation de 250° à 320°C et une seconde à 450 - 480°C, menant respectivement à 1,57 H_2O et à 0,9 H_2O.

Selon la plupart des auteurs, toute l'eau de cet hydrate serait de l'eau de constitution et sa formule serait $Ca_3\left[Al(OH)_6\right]_2$, hypothèse que G. EMSCHWILLER (33) et ses collaborateurs ont récemment confirmée à la lumière d'importants travaux sur les spectres infra-rouges.

b) Aluminate tétracalcique.

La déshydratation de ce composé à température ambiante, par abaissement de la tension de vapeur, a été peu étudiée, et H.H. STEINOUR (7) en 1951 écrivait encore $4CaO,Al_2O_3,11$ à $14\ H_2O$. Ces dernières années, les travaux de M.H. ROBERTS (20), J. D'ANS et H. EICK (19), F.G. BUTTLER (21), L.S. DENT (35) paraissent nettement en faveur d'un composé défini à $13H_2O$ stable dans des conditions hygrométriques normales.

Pour M.H. ROBERTS, en 1957, la déshydratation du composé à $19H_2O$, qu'il est le premier à signaler, se ferait d'abord jusqu'à 13 H_2O puis jusqu'à 11 H_2O et enfin jusqu'à 7 H_2O, stade ultime des déshydratations réversibles. (La déshydratation était obtenue par des agents desséchants ou par chauffage.) Simultanément, la raie principale du spectre DEBYE-SCHERRER passe de 10,6 Å à 8,2 Å et 7,9 Å (forme α et β) puis à 7,4 Å pour les niveaux d'hydratation 19, 13, 11 et 7 respectivement. Mise à part la déshydratation de 19 à 13 H_2O, L.S. DENT observe les mêmes étapes, et constate un raccourcissement de l'axe c, par déshydratation de 13 à 11 H_2O. La déshydratation jusqu'à 7 H_2O obtenue par chauffage à 108°C serait, d'après lui, irréversible. Au-delà de 150°C et jusqu'à 300°C il y aurait déshydroxylation partielle, avec formation de $4CaO,3Al_2O_3,3H_2O$.

F.G. BUTTLER et ses collaborateurs (25) en arrivent aux mêmes conclusions et donnent une courbe de déshydratation par chauffage, la seule qui ait

été publiée (figure15), ainsi que les mailles hexagonales de deux hydrates à 8 et 7 H_2O traduisant un raccourcissement de l'axe c, par rapport au produit initial.

En 1962, G. EMSCHWILLER et ses collaborateurs semblent avoir établi, après leurs investigations aux infra-rouges, que dans $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ sept molécules d'eau sont combinées sous forme d'hydroxyles, et les six molécules d'eau restantes probablement liées par liaison hydrogène.

Apparemment comme on peut le constater, les choses se présentent assez simplement et il existe entre les différents auteurs un certain nombre de recoupements tout à fait satisfaisants. Nous verrons que cet état de chose va se compliquer singulièrement par un examen plus attentif, et la mise en application de moyens d'investigation plus précis.

c) Aluminate bicalcique.

LEA et BESSEY (6) dès 1938 ont étudié la déshydratation de ce composé à 17°C par abaissement progressif de la tension de vapeur et découvrent que l'hydrate stable sous un degré hygrométrique de 50 à 90 % environ, est l'hydrate à 8 H_2O et que le stade de déshydratation ultime à cette température semble être 5 H_2O.

S'appuyant sur les travaux de BRANDENBERGER (voir page 23), BESSEY donne comme formule descriptive possible, $Ca_2Al_2(OH)_{10},3H_2O$.

Ces résultats contredisent les observations de R. NACKEN (6) qui, par chauffage, aurait obtenu toute une série de paliers à 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, et 1 H_2O.

Ces dernières années, sa déshydratation a de nouveau été étudiée par M.H. ROBERTS (20), E.T. CARLSON (27) et F.G. BUTTLER (21) entre autres.

M.H. ROBERTS, en 1957, observe trois hydrates à 7,5 - 5 - 4 H_2O, les deux premiers étant réhydratables en forme "α". En 1958, F.G. BUTTLER trace une courbe de déshydratation et ne trouve aucun palier, ce qui est en contradiction avec les auteurs précédents. E.T. CARLSON, la même année, reconnait cependant deux hydrates à 8 et 6 H_2O, pouvant coexister et se transformer l'un en l'autre d'une façon réversible, et un troisième à 5 H_2O obtenu à 100°C qui serait partiellement irréversible, ce qui correspondrait déjà, à une altération de la structure.

A la suite d'examens aux infra-rouges, G.EMSCHWILLER et ses collaborateurs (32) ont pu montrer que dans l'aluminate bicalcique, 5 molécules d'eau sont combinées sous forme d'hydroxyle, ce qui rejoint les théories de BRANDENBERGER et BESSEY.

En résumé, si l'existence des composés à $5H_2O$ et $6H_2O$ paraît à peu près certaine, il est impossible de conclure en ce qui concerne les stades d'hydratation intermédiaires.

d) <u>Aluminate monocalcique</u>.

La formule $CaO,Al_2O_3,10H_2O$ avait été donnée par G. ASSARSSON (12) en 1936. P. LONGUET (28), en 1952, pense que le nombre de 10 molécules d'eau est variable au moins jusqu'à 7 H_2O, sans modification cristalline. En thermogravimétrie, il n'observe aucune inflexion dans la courbe, ce qui est confirmé par E.T. CARLSON (27) et par F.G. BUTTLER, en 1958, lequel

constate une amorphisation progressive avec la déshydratation, amorphisation qui est complète pour le composé $CaO,Al_2O_3,4H_2O$.

Contrairement à F.G. BUTTLER qui admettait la possibilité d'existence dans ce composé de 4 molécules d'eau combinées sous forme d'hydroxyles, G. EMSCHWILLER (32) pense, en se fondant sur l'étude du spectre infra-rouge, que l'eau dans l'aluminate monocalcique est en majeure partie moléculaire. Tandis que J. LE BOT (37), étudiant sur ce composé les phénomènes de relaxation dipolaire, constate l'existence d'une discontinuité dans ces propriétés, vers 6 à 7 H_2O, au cours d'une déshydratation.

Somme toute, la littérature donne une description de la déshydratation de ce composé assez sommaire.

Conclusion :

Comme on le voit, dans ce bref examen du problème de l'hydratation des aluminates, il est difficile de se faire une opinion précise sur la question. Très peu d'études systématiques de la déshydratation ont été réalisées. Les auteurs se contentent souvent d'impressions premières, ou alors, donnent des interprétations basées sur des expériences partielles. Lors d'une préparation en effet, le nombre de molécules d'eau restant après séchage, correspond dans la majorité des cas à un nombre fractionnaire, que les auteurs arrondissent en général, au nombre entier le plus proche, si ce n'est à la dernière valeur à la mode. Avec la carbonatation des produits, cette situation imprécise est, dans la plupart des cas, responsable des divergences entre auteurs, sur les propriétés optiques et

radiocristallographiques, divergences qui ont été la cause d'un certain piétinement dans l'avancement de la connaissance des aluminates de Ca hydratés, comme l'avait fait remarquer P. LHOPITALLIER (8), en 1960.

L'étude de la déshydratation a le plus souvent été réalisée avec des moyens élémentaires : chauffage à l'air à différentes températures, action d'agents désséchants multiples, le plus souvent sans protection efficace contre la carbonatation, et sans tenir compte de la vitesse des réactions qui peut être considérablement ralentie par l'air, limitant la diffusion des molécules d'eau. D'autre part, très souvent les déshydratations ont été trop brutales : sous l'action de la chaleur en effet, nous le verrons, il peut se produire plusieurs réactions parallèles, dont l'effet global est difficile à interpréter.

Malgré cet état de chose, des théories de structure ont été émises pour ces aluminates.

IV - Théories de structures émises.

Il faut ici considérer l'aluminate tricalcique cubique d'une part et les trois aluminates, dits "hexagonaux", d'autre part. La symétrie cristalline de ces trois derniers composés, n'est d'ailleurs pas parfaitement démontrée. La plupart des auteurs ayant étudié leurs propriétés optiques, leur attribuent un "faciès hexagonal", chose que l'étude radiocristallographique a mille peine à confirmer. Il est vrai que les spectres eux-mêmes, sont sans aucun doute à établir, dans bien des cas.

Selon E.P. FLINT et ses collaborateurs (38), l'aluminate tricalcique, de symétrie cubique centrée, s'apparenterait aux grenats et dériverait de la grossularite, $3CaO, Al_2O_3, 3SiO_2$, par disparition des tétraèdres $[SiO_4]$, chaque oxygène de la structure des grenats étant remplacé par 1 OH^-, dans la structure hydrogrenat.

Dans les aluminates hexagonaux, L. FORSEN (39) (1935) signale que les atomes d'Al pourraient être tétra ou hexacoordinés et les atomes de Ca, bi ou tétracoordinés. L. FORSEN expliquerait ainsi, les rapports existant entre les aluminates et en particulier leurs propriétés d'intercristallisation."

Mais la théorie générale de structure qui a eu le plus grand retentissement, est celle de E. BRANDENBERGER qui considère que les aluminates pourraient être constitués de couches d'alumine $Al(OH)_3$ et de chaux $Ca(OH)_2$, séparées par des couches d'eau dites "zéolitiques", ce qui se traduit par la formule générale :

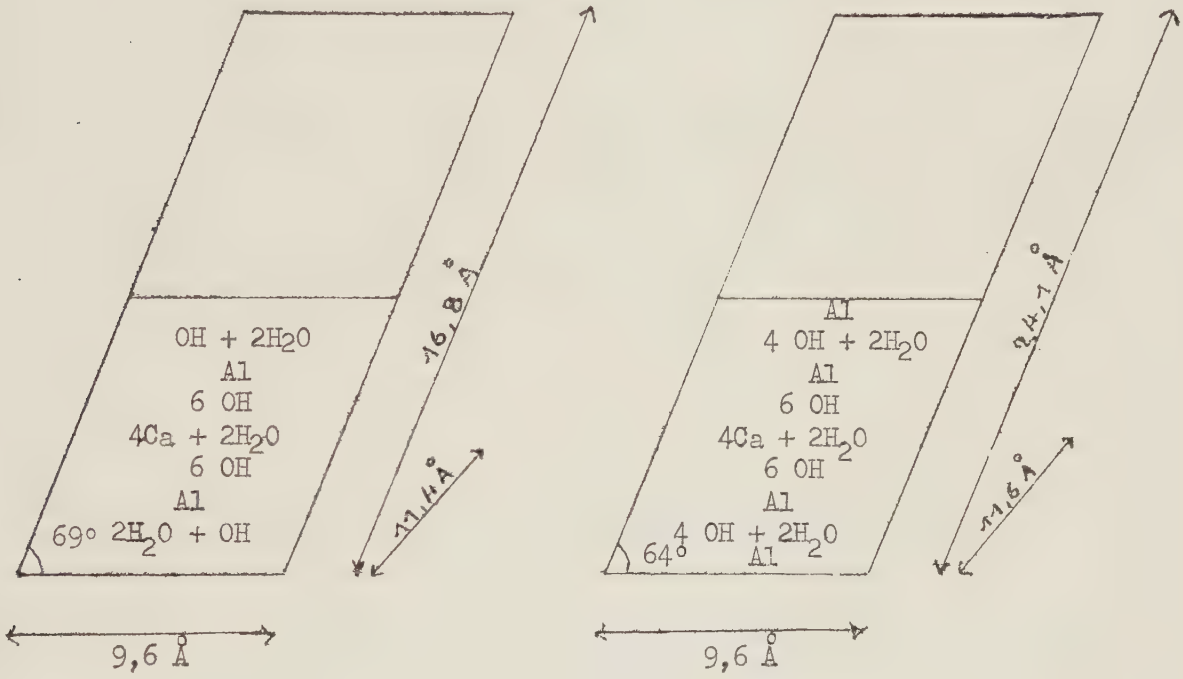
$$mCa(OH)_2,\ nAl(OH)_3,\ pH_2O$$

donnant pour les différents aluminates :

$$[4Ca(OH)_2],\ [2Al(OH)_3],\ 6H_2O$$
$$[2Ca(OH)_2],\ [Al(OH)_3],\ 3H_2O$$
$$[Ca(OH)_2],\ [Al(OH)_3],\ 6H_2O$$
$$[3Ca(OH)_2],\ [2Al(OH)_3]$$

Cette théorie serait en accord avec certains résultats obtenus par déshydratation.

Se basant sur les travaux de C.E. TILLEY, R. MEGAW et M.H. HEY (1) relatifs à l'hydrocalumite, F.M. LEA (5) propose, pour les aluminates tétra et bicalciques, s'intégrant alors dans des mailles monocliniques, desschémas du type ci-dessous, représentant 1/4 de la maille :



Ce sont toujours des structures en couches, où des molécules d'eau remplaceraient des ions Ca^{++}, dans la couche octaédrique.

F.G. BUTTLER et ses collaborateurs (25), excluant la possibilité de remplacement d'ions Ca^{++} par des molécules d'eau trop grosses, suggèrent plutôt, l'existence de couches mixtes d'ions Ca^{++} et Al^{3+}, encadrée d'ions OH^{-}, les molécules d'eau se trouvant entre les couches ainsi formées.

Pour l'aluminate bicalcique, ce même motif serait mélangé avec un autre du type gibbsite. JONES (40), en 1960 enfin, pour ce même aluminate, propose des structures où la disposition des couches successives serait :

$$\left[Ca_2Al(OH)_6\right] \quad \left[Al(OH_4)\right] \quad 3H_2O$$

ou

$$\left[CaAl(OH)_6\right] \quad \left[OH,3H_2O\right] \quad \left[Al(OH)_3\right]$$

Au stade actuel des recherches, il semble prématuré de conclure. Malgré l'imprécision des données actuelles sur l'ensemble des propriétés des aluminates, l'une ou l'autre de ces hypothèses a peut-être quelques chances d'être valable ; mais pour la démontrer, des études systématiques et rigoureuses seront nécessaires dans tous les domaines.

Conclusion - Cadre actuel de nos recherches.

Comme nous venons de le voir dans les chapitres précédents, s'il y a eu plus de 50 ans de recherches consacrés aux aluminates de calcium hydratés, les résultats concernant les phases solides ne sont peut être pas en rapport avec l'ampleur des investigations. Il est vrai que beaucoup de travaux sont en premier lieu consacrés à la formation en solution des différents aluminates, et que la description de leurs propriétés physiques et chimiques n'apparaît souvent que comme une partie annexe de ces travaux. Il en découle que si le diagramme Al_2O_3 - CaO - H_2O, à différentes températures, est actuellement en bonne voie d'être connu avec précision, il existe un déséquilibre flagrant entre la connaissance de celui-ci, et la connaissance des aluminates de calcium, en tant que phases solides.

Jusqu'à ces dernières années, il semble que l'esprit des recherches visait surtout à préciser le processus des réactions susceptibles de prendre naissance lors de la prise des ciments. Pourtant, s'il est évident que le comportementde ceux-ci à ce premier stade présente une énorme importance et peut conditionner toute leur évolution ultérieure, il n'en est pas moins vrai que l'étude du comportement des hydrates responsables de la résistance d'un béton, face aux conditions météorologiques constamment changeantes, pose également des problèmes.

Si la fabrication des ciments et leur emploi relève encore de beaucoup d'empirisme, le besoin se fait de plus en plus sentir d'approfondir. Il devient fondamental d'effectuer des recherches sur les phases solides elles-mêmes afin de prévoir au maximum toutes les transformations possibles.

C'est ainsi qu'actuellement en France, des groupes de chercheurs mettent en œuvre pour étudier cette question, différentes techniques modernes d'investigation : spectres infra-rouges : G. EMSCHWILLER et ses collaborateurs (36); relaxation dipolaire: J. LE BOT (37) ; microcalorimétrie : E. CALVET (41), tandis que les laboratoires de recherche des Ciments Lafarge s'occupent de questions de rayons X, de préparations et tension d'hydrolyse des composés, de mesures des surfaces spécifiques ...

A l'étranger, nous avons connaissance des travaux de F.E. JONES et M.H. ROBERTS (22) en Angleterre et aux U.S.A. des recherches effectuées par la Portland Cement Association pour ne citer que les auteurs des plus récentes publications.

Pour notre part, nous nous sommes spécialisé dans le domaine de la thermogravimétrie en nous appuyant également sur l'analyse aux rayons X; mais nous pouvons dire que toutes ces recherches parallèles nous ont parfois été d'un grand secours dans l'interprétation de nos résultats.

DEUXIEME PARTIE

GENERALITES SUR LE ROLE DE L'EAU DANS LES SUBSTANCES SOLIDES

Les théories de structure dont nous venons de parler dans le chapitre précédent, ont été proposées, dans bien des cas, à la lumière d'analogies avec d'autres composés hydratés; c'est pourquoi il nous a semblé utile avant d'aborder la partie expérimentale de notre travail, de décrire succintement les divers processus de liaisons ou plus généralement d'association de l'eau avec les corps solides.

J.D. BERNAL (45) a fait remarquer tout d'abord, que le départ de molécules d'eau par chauffage n'implique pas nécessairement que celles-ci préexistent dans le solide. Elles peuvent être formées au cours du chauffage par décomposition du solide, s'il existe dans le composé initial, des ions hydroxyles OH^- ou encore des ions hydroxonium $(H_3O)^+$.

Une première classification des hydrates peut être effectuée sur la base de cette observation.

- Composés où l'eau existe sous forme de groupes hydroxyles OH^-.

- Composés où les molécules d'eau existent non dissociées.

- Composés dans lesquels interviennent des ions $(H_3O)^+$.

(Ces derniers composés sont assez peu nombreux et paraissent dans bien des cas hypothétiques).

Mais cette première classification présuppose déjà une connaissance intime de la structure des composés, ce qui n'est pas toujours le cas : si bien que dans la littérature, on trouve deux groupes principaux de classification des hydrates, selon l'état d'avancement de la connaissance de ceux-ci.

1°) Classification des hydrates d'après des données géométriques ou structurales.

2°) Classification des hydrates d'après leurs propriétés.

1er type de classification

Celui-ci a récemment été rendu possible grâce aux grands progrès réalisés par l'analyse aux rayons X en particulier, et même par des méthodes plus récentes, utilisant la diffraction des neutrons et des électrons. Ces moyens d'investigation ont permis dans certains cas, de localiser la position des atomes H dans le cristal.

De plus, dans bien des cas, un certain nombre de règles semi-empiriques, celles de FAJANS (44) par exemple, ont permis un classement approximatif des molécules d'eau dans la structure.

Une première classification importante des hydrates, basée sur des données géométriques, a été réalisée par BERNAL.

L'auteur distingue suivant la position des molécules d'eau les unes par rapport aux autres ou par rapport aux atomes du cristal : 4 grands groupes, se subdivisant eux-mêmes en de nombreux sous-groupes.

1°) Les néschydrates contenant soit des molécules d'eau isolées, soit des petits groupes de molécules d'eau généralement coordinées autour d'un ion.

Par exemple :

- Molécules d'eau isolée
  - AlF_3, 1/2 H_2O
  - certains zéolites (natrolite)
  - certains verres
  - clathrates organiques (quinol)
- Molécules d'eau groupées autour d'un ion :
  - autour d'un ion positif ($MgCl_2$,$6H_2O$)
  - avec liaison à des anions également ($NiSO_4$,$7H_2O$)
  - acides hydratés (NO_3H,$3H_2O$)

2°) Les inohydrates contenant des molécules d'eau disposées en colonnes ou en canaux.

Par exemple :

- Certains zéolites comme l'éttringite $Ca_6\left[Al(OH)_6\right]_2SO_4{}_3 26H_2O$
- Certains polymères organiques.

3°) <u>Les phyllohydrates</u> contenant des molécules d'eau disposées en couches :

- couches liées entre elles par des ions ($Ca(H_2O)_2\ SO_4$: gypse)

- couches liées par des groupes hydroxyles

Exemple : $Al_2Si_2O_5(OH)_6,xH_2O$: montmorillonite)

4°) <u>Les tectohydrates</u> contenant des réseaux tridimentionnels de molécules d'eau, analogues à ceux formés dans la glace.

(Ces derniers hydrates ne sont stables qu'à basse température. Exemple : $6Cl_2,46\ H_2O$).

<u>Remarque</u> : La classification de BERNAL exclue les hydroxydes du type $Ca(OH)_2$ et $Al(OH)_3$.

Une classification faisant appel à des principes analogues a été réalisée par A.F. WELLS (46) tandis que le problème des liaisons de l'eau a été discuté de nouveau récemment, par O. GLEMSER et E. HARLET (50).

Ces classifications si intéressantes soient-elles, ne sont cependant, ni générales, ni toujours applicables. Elles ne tiennent compte en particulier que des substances cristallisées. Un deuxième mode de classification, basé plus spécialement sur l'étude des propriétés, s'est révélé naturellement complémentaire.

2ème type de classification

Ce deuxième type de classification est en un sens plus accessible car il ne nécessite pas d'hypothèse structurale précise au départ.

De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème (51), distinguant par exemple dans les systèmes d'association avec l'eau : des systèmes hétérogènes dans lesquels l'eau ne participe pas à la structure.

C'est le cas par exemple du mouillage ou de l'adsorption ; dans de tels systèmes, l'eau conserve une grande partie de sa personnalité première.

Au contraire, l'eau peut également former avec les corps solides, des systèmes homogènes, constituant des phases uniques.

Partant de considérations analogues, BADER (48) a établi une classification basée sur la nature des liaisons de l'eau ou les propriétés de ces liaisons. L'auteur distingue :

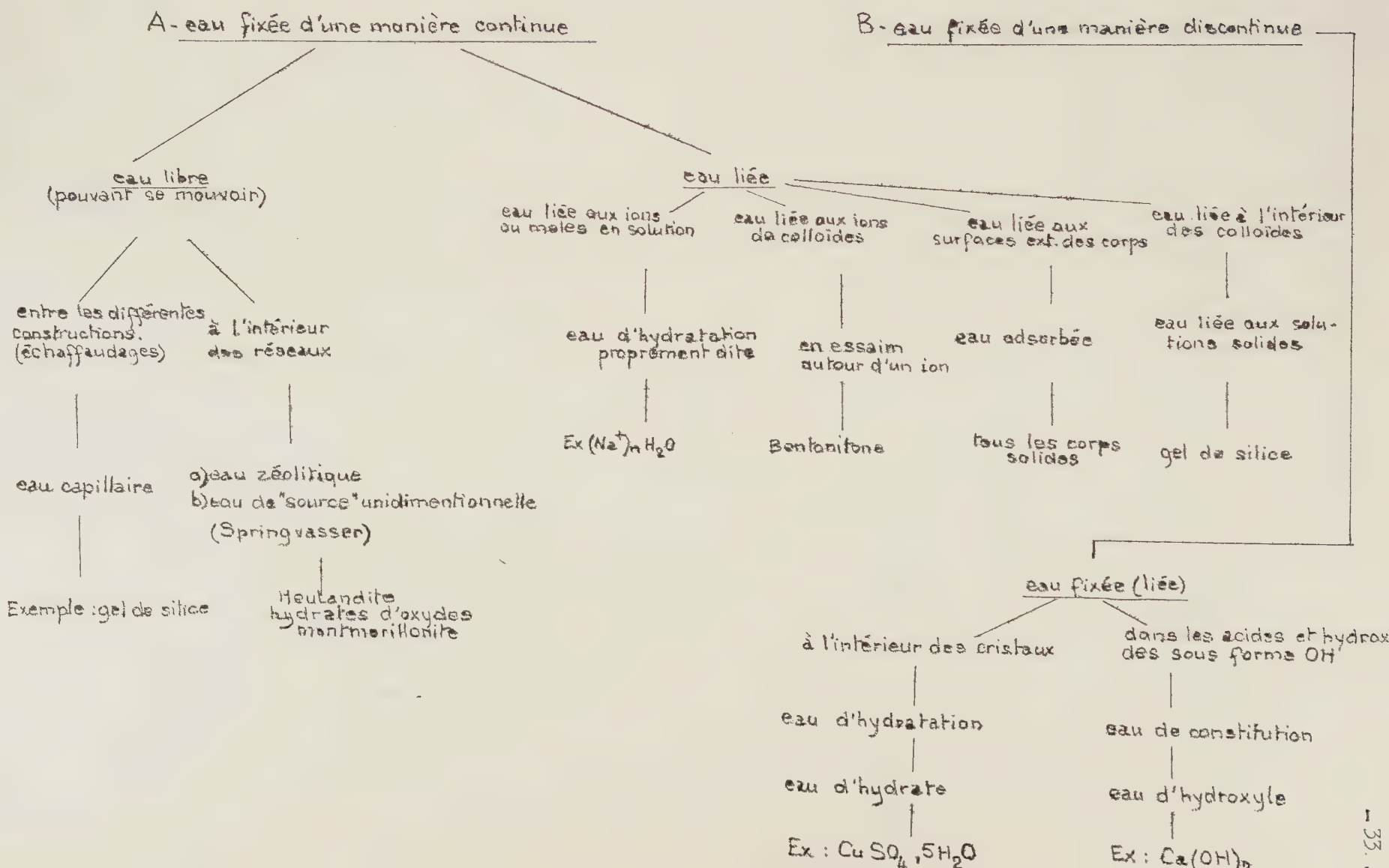
A - L'eau fixée d'une manière continue.

B - L'eau fixée d'une manière discontinue.

Dans ces appellations de "continu" et "discontinu", entrent des considérations relatives aux courbes de déshydratation isobares et isothermes lesquelles peuvent être continues ou présenter des paliers.

Le tableau IV donne le résumé de cette classification.

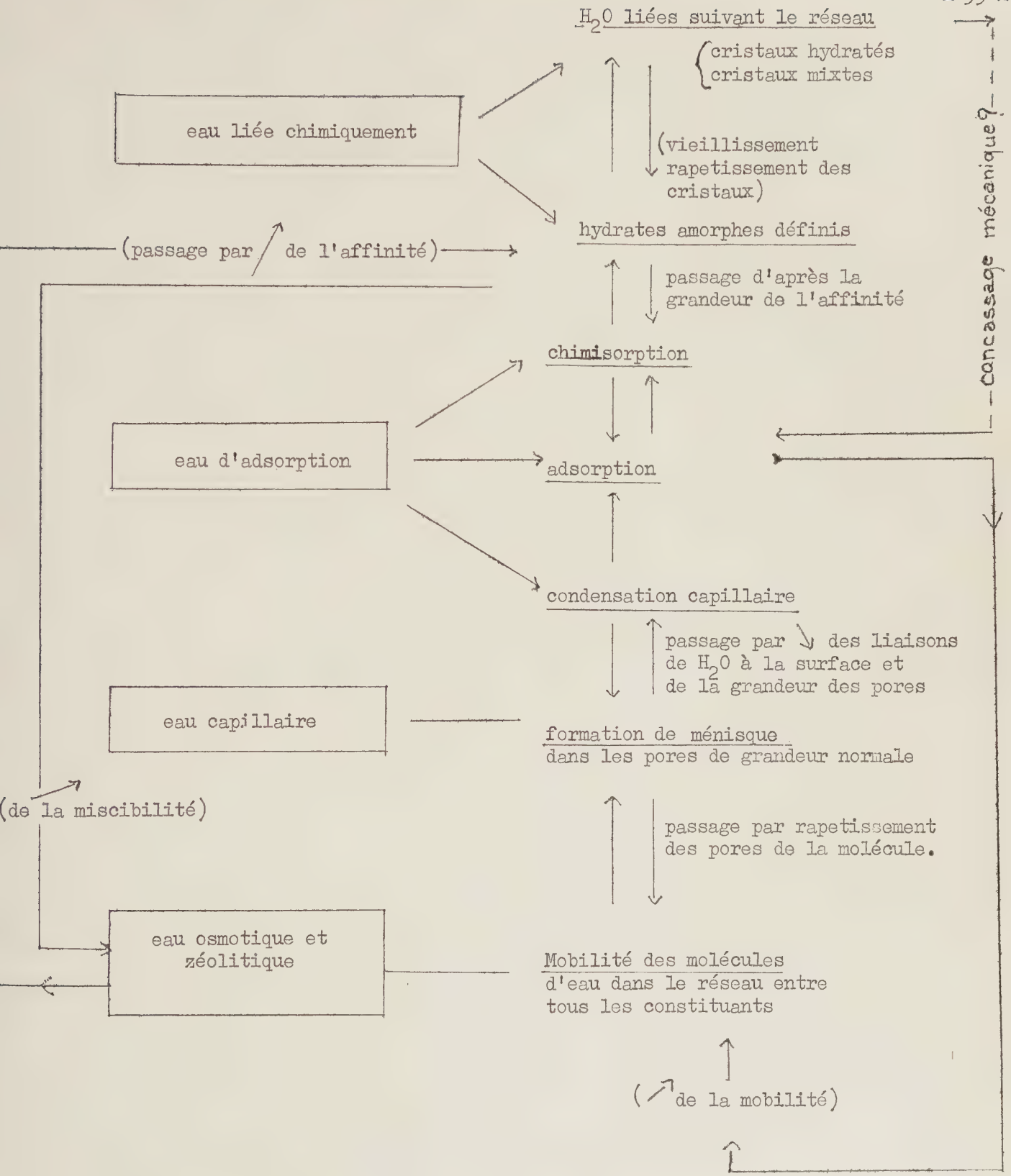
Modes de liaison de l'eau d'après BADER



Au cours de ce travail, nous nous sommes également référés entre autres, à une classification de F.GRUNER distinguant successivement :

- l'eau liée chimiquement
- l'eau de sorption
- l'eau capillaire
- l'eau osmotique et zéolitique

L'auteur fait remarquer qu'il est impossible d'établir un cloisonnement étanche entre ces divers types d'eau. Le tableau V montre par exemple, la filiation possible entre tel ou tel type d'eau.



MODES DE LIAISON DE L'EAU DANS LES CORPS INORGANIQUES D'APRES F.GRUNER (49)

TABLEAU V

A part quelques hydrates simples dont les structures ont pu être établies, le problème des liaisons eau-substances solides reste cependant encore un domaine assez peu connu, dont les ressources ne sont que soupçonnées.

C'est surtout en ce qui concerne les réactions entre vapeur d'eau et phases solides, que les travaux précis font le plus défaut. Concluant une étude sur cette question, F. GRUNER parle du caractère "tragique" de nombreuses classifications, qui à l'examen attentif lui sont apparues "très hétérogènes dans leur phénoménologie."

Le but du présent travail est de réaliser une étude aussi précise que possible des propriétés de l'eau contenue dans les aluminates de calcium hydratés.

Pour cela, nous avons mis en œuvre un certain nombre de méthodes pour la plupart classiques, mais en essayant de les adapter de la manière la plus fine possible à notre problème.

METHODES EXPERIMENTALES

I - Préparation des composés.

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, divers modes de préparation sont envisagés dans la littérature. Pour notre part, nous avons adopté la méthode la plus couramment utilisée, c'est-à-dire la précipitation à partir de solutions métastables d'aluminate de calcium.

Nous avons bénéficié, sur ce point, de l'expérience des laboratoires de recherche des Ciments Lafarge auxquels nous avons emprunté des modes opératoires déjà amplement mis au point. Le présent travail a donc été réalisé à la fois avec des composés préparés par nos soins et des composés préparés par les soins de cette dernière Société. (Ultérieurement, afin d'accélérer les recherches, le Centre de Recherche de cette Société a organisé la production systématique des différents aluminates étudiés.)

Les matières premières utilisées ont été : la chaux, obtenue par calcination à 1000 - 1100°C du carbonate de calcium R.P., et un ciment alumineux exempt d'alcalis : le Secar 250, composé en gros de deux aluminates de calcium anhydres (CaO,Al_2O_3 et $2CaO,Al_2O_3$), et de corindon.

Par agitation de ce ciment dans de l'eau, puis filtration, on obtient des solutions plus ou moins concentrées d'aluminate monocalcique ; ces solutions sont dites métastables, car elles ne restent limpides que pendant un temps limité. La précipitation des divers composés hydratés à partir de ces solutions, s'obtient par refroidissement ou addition de quantités variables de chaux ou d'eau de chaux. Nous parlerons plus loin des précautions à prendre, pour éviter la carbonatation des produits par le CO_2 atmosphérique ou dissous. Auparavant, examinons brièvement le détail de chaque préparation.

1) Aluminate tricalcique $3CaO,Al_2O_3,6H_2O$.

Ce composé est préparé selon un mode opératoire préconisé par M.J. BROCARD (15).

Il consiste à agiter pendant une heure, 20 grammes de ciment alumineux, dans un litre d'eau débarassée de son anhydride carbonique. Après quoi, la solution filtrée est mélangée à 1700 cm^3 d'eau de chaux saturée (dans cette préparation, la fabrication des réactifs et le mélange peuvent être effectués à la température ambiante). On porte le tout à l'ébullition pendant trois heures, en maintenant le volume constant par utilisation d'un réfrigérant. Le précipité formé est retenu sur filtre, essoré à l'acétone et à l'éther puis séché sous vide en présence de $CaCl_2$. On obtient environ 2 grammes de produit.

Remarque : Il est préférable de faire bouillir dans un récipient en acier inoxydable car une attaque du verre par la solution, et par suite l'apparition de traces d'impuretés dans le produit obtenu, a été constatée.

2) Aluminate monocalcique $CaO,Al_2O_3,10H_2O$.

Le principe de cette préparation est tiré des travaux de P. LONGUET (28). Le filtrat de 20 grammes par exemple, de ciment alumineux agité pendant une heure à 15 - 16°C dans un litre d'eau distillée débarrassée de son CO_2, est congelé aussi rapidement que possible à - 50°C environ. On laisse alors la solution revenir à la température de 0°C environ, puis on la maintient à cette température pendant 24 heures. On dégèle à la température ambiante en agitant, puis on filtre aussi rapidement que possible ; le précipité est simplement essoré plusieurs fois à l'acétone et à l'éther. On obtient à partir de la quantité indiquée de ciment : 2 grammes environ d'aluminate monocalcique, contenant environ 10 molécules d'eau par molécule de produit.

3) <u>Aluminate bicalcique</u> $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$.

Méthode de M.J. BROCARD (15).

Dans cette préparation, 2 litres de filtrat de 40 grammes de ciment, obtenus comme précédemment vers 15 - 16°C, sont mélangés à un litre d'eau de chaux préparée à température ambiante et refroidie à 15 - 16°C. Il se forme aussitôt un précipité chatoyant qu'on laisse en contact avec la solution-mère pendant une quinzaine de jours à une température maximum de 15°C et en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, on filtre et on essore à l'acétone et à l'éther. On obtient ainsi environ 4 grammes de produit.

4) <u>Aluminate tétracalcique</u> $4CaO,Al_2O_3,xH_2O$.

Deux méthodes ont été utilisées :

La méthode de M.J. BROCARD (15), où 500 cm^3 de solution d'aluminate monocalcique, obtenus comme précédemment vers 15 - 16°C, sont mélangés à 2500 cm^3 d'eau de chaux saturée ; puis la méthode de F.E. JONES et M.H. ROBERTS (22) qui consiste à ajouter, non plus de l'eau de chaux, mais de la chaux fraîchement calcinée, à la solution concentrée d'aluminate monocalcique. Dans cette dernière méthode, le mélange est agité pendant trois jours à 25°C avant de procéder à la filtration.

Un mode opératoire dérivé a été mis au point aux laboratoires des Ciments Lafarge permettant d'opérer à 15°C ce qui limite les risques d'obtention d'aluminate tricalcique.

Remarques générales :

De très sévères précautions doivent être prises pour éviter la carbonatation des produits tant en cours de préparation que de conservation :

1°) Opérer avec de l'eau décarbonatée (pour cela on fait bouillir l'eau sous vide en agitant au moyen d'un agitateur électromagnétique, puis on remet sous pression d'azote R, purifié par passage sur de l'ascarite. Pour plus de précautions, on peut même recommencer ce cycle d'opérations plusieurs fois).

2°) Maintenir tous les récipients pendant toutes les opérations, sous une pression ou un flux d'azote purifié.

3°) Opérer les filtrations sur verre fritté en dépression dans un courant d'azote purifié (principe du siphonnage).

4°) Ne retirer le précipité du filtre que sous une boîte à gants à atmosphère décarbonatée.

5°) Conserver les produits en tubes scellés sous azote, et les placer au réfrigérateur pour éviter toute évolution vers une phase thermodynamiquement plus stable.

La figure (2) représente schématiquement l'allure de l'appareillage nécessaire à la réalisation de quelques-unes de ces opérations élémentaires. (agitations, mélanges, filtrations ...).

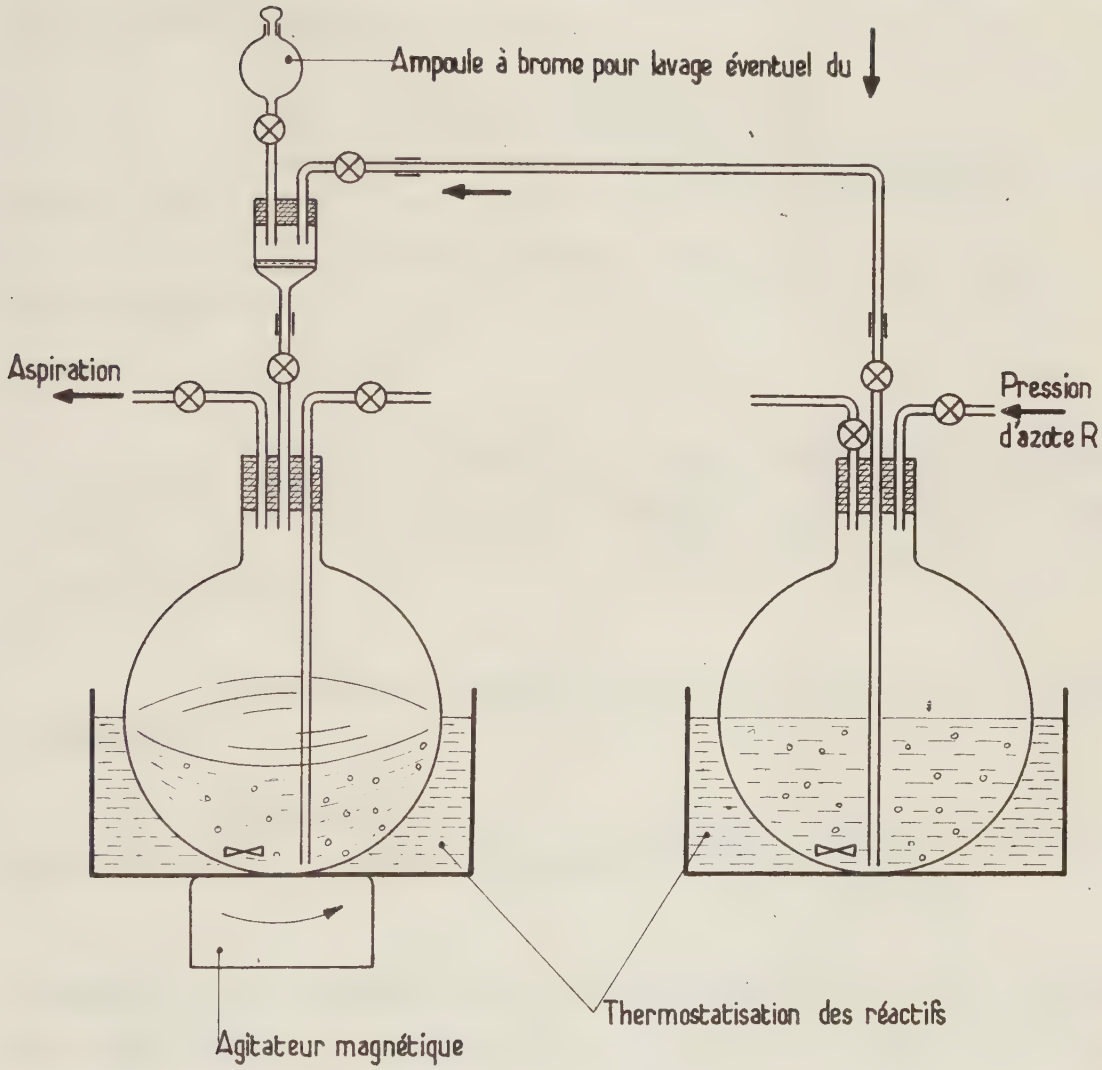


Fig: 2

APPAREILLAGE-TYPE POUR FILTRATIONS,
TRANSVASEMENT DES REACTIFS,
MELANGES.....

Contrôle des composés obtenus.

La composition des produits obtenus est soigneusement déterminée par analyse chimique :

- L'eau est déterminée par perte au feu.
- La chaux et l'aluminium sont dosés par complexométrie au moyen d'EDTA.
- Le CO_2 éventuel est dosé en volume, après déplacement à l'acide chlorhydrique.

Généralement, lorsque les différents protocoles de préparation sont respectés, le rapport CaO/Al_2O_3 correspond avec une précision de l'ordre de 1 % à la composition de l'aluminate représenté par sa formule et la teneur en CO_2 négligeable.

De même, chaque préparation est contrôlée par voie radiocristallographique.

Voici quelques précisions concernant la méthode complexométrique mise en œuvre pour doser la chaux et l'aluminium (52).

Dosage de CaO : Une partie aliquote de la solution de l'aluminate dans HCl est amenée à PH_{13} environ, par addition de soude et de quelques cm^3 de triéthanolamine.

On titre directement avec une solution d'EDTA étalonnée, en présence de Calcon C.J. 202 comme indicateur. La fin du titrage se traduit par un virage du rose au bleu.

Dosage de Al_2O_3 : Une partie aliquote de la solution de l'aluminate dans HCl est mise en présence d'un excès d'EDTA par rapport à sa teneur présumée en Al_2O_3, puis tamponnée à PH = 3,2 au moyen d'acide monochloracétique et d'acétate de sodium. (Dans ces conditions seul Al^{+++} réagit avec l'EDTA). L'excès d'EDTA est titré en retour par une solution étalonnée de Th^{++++}. L'indicateur de fin de réaction est le rouge d'alizarine S additionné de quelques gouttes de bleu de méthylène. On prend comme critère de fin de titrage l'obtention de la couleur grise.

- Les pourcentages de CaO et Al_2O_3 peuvent être déterminés à 0,1 % près environ.

II - THERMOGRAVIMETRIE

1°) Réalisation d'une balance à hélice de quartz entièrement thermorégulée.

A) Premier montage.

Comme on le voit sur la figure 3, nous avons placé une balance à hélice de quartz à l'intérieur d'une cage thermorégulée à air. Les parois sont en matériau isolant. Deux ventilateurs tournant en sens inverse, créent une turbulance grâce à laquelle, l'air brassé vient se réchauffer au contact

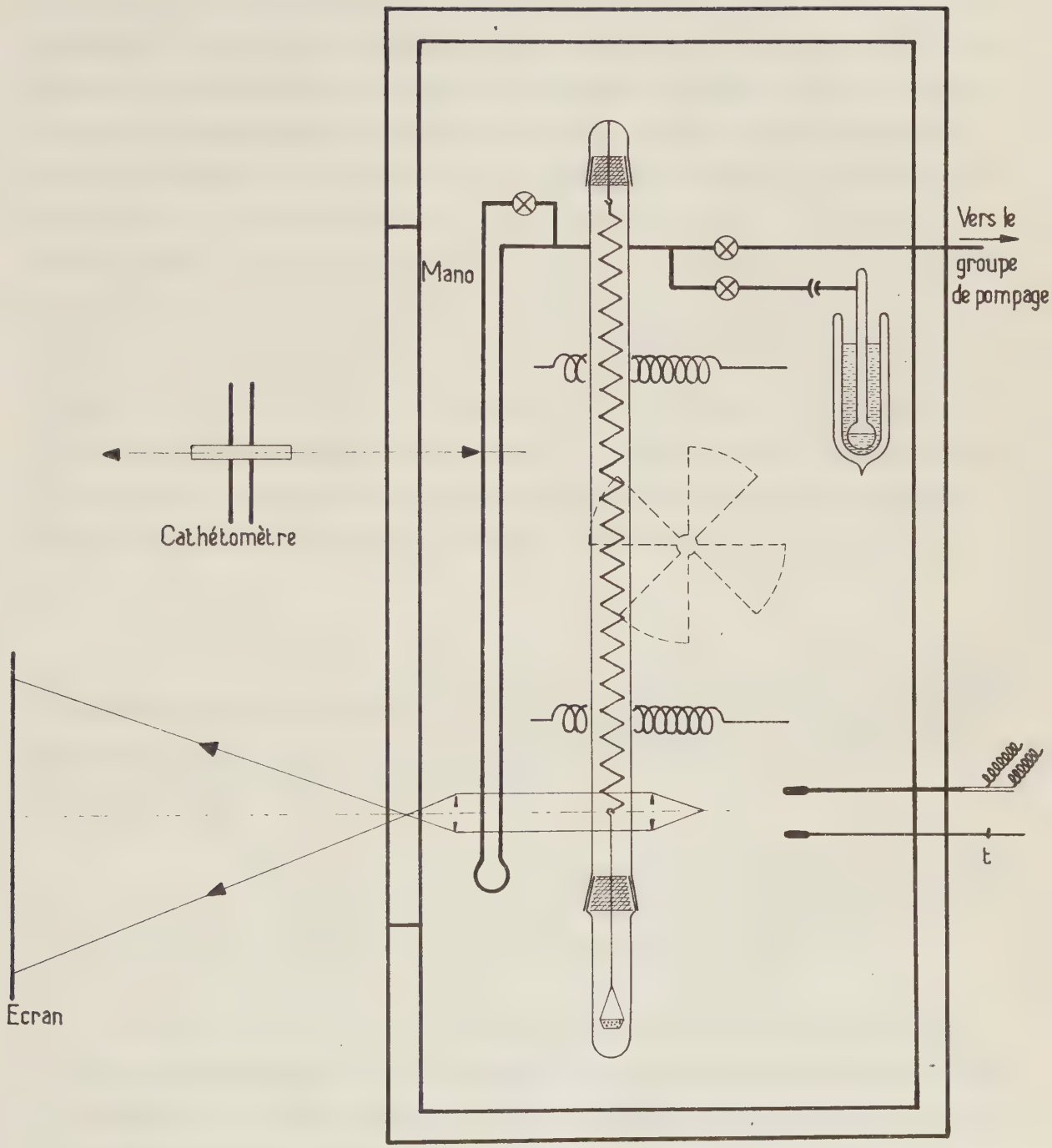


Fig: 3

de résistances électriques. Une étude systématique de la répartition des températures à l'intérieur du caisson, nous a montré qu'il n'existait pas de différence de températures supérieure à 0,2°C entre les points extrêmes et dans la gamme de températures explorée. Dans la même enceinte thermorégulée se trouve un manomètre à mercure relié à la balance, et un petit réservoir d'eau permettant de créer dans celle-ci une pression de vapeur déterminée. Un système optique comprenant un projecteur et un objectif, permet de former une image d'un repère solidaire du fil de suspension de la nacelle, sur une feuille de papier millimétré (53). Les rayons lumineux passent à travers une double paroi vitrée, pratiquée dans la paroi du thermostat. La lecture de la pression se fait par visée au cathétomètre de la hauteur de la colonne de mercure, dans chaque branche du manomètre. Le vide est réalisé dans notre appareil au moyen d'un groupe de pompage comprenant une pompe à palettes, une pompe à diffusion de mercure et un piège à air liquide.

Ce dispositif que nous avons mis au point, a l'avantage d'éviter toute condensation de la vapeur d'eau en un point quelconque de l'appareillage, lorsque l'on veut réaliser des pressions supérieures à la pression saturante de l'eau à la température ambiante.

Notre thermostat permet de réaliser des paliers de température compris entre la température ambiante et 80°C environ. On est limité aux températures plus élevées par le fluage de la graisse des rodages.

C'est avec cet appareillage assez simple, que nous avons commencé l'étude thermogravimétrique des hydrates. Il s'est révélé commode pour établir des isothermes : variation de masse de l'échantillon en fonction du temps et de la pression de vapeur d'eau.

B) Deuxième montage.

L'appareillage précédent nous ayant montré l'intérêt qu'il y avait à réaliser des pressions presque saturantes à des températures supérieures à l'ambiante, nous avons construit un deuxième montage dans ce même dessein mais en y apportant une conception différente.

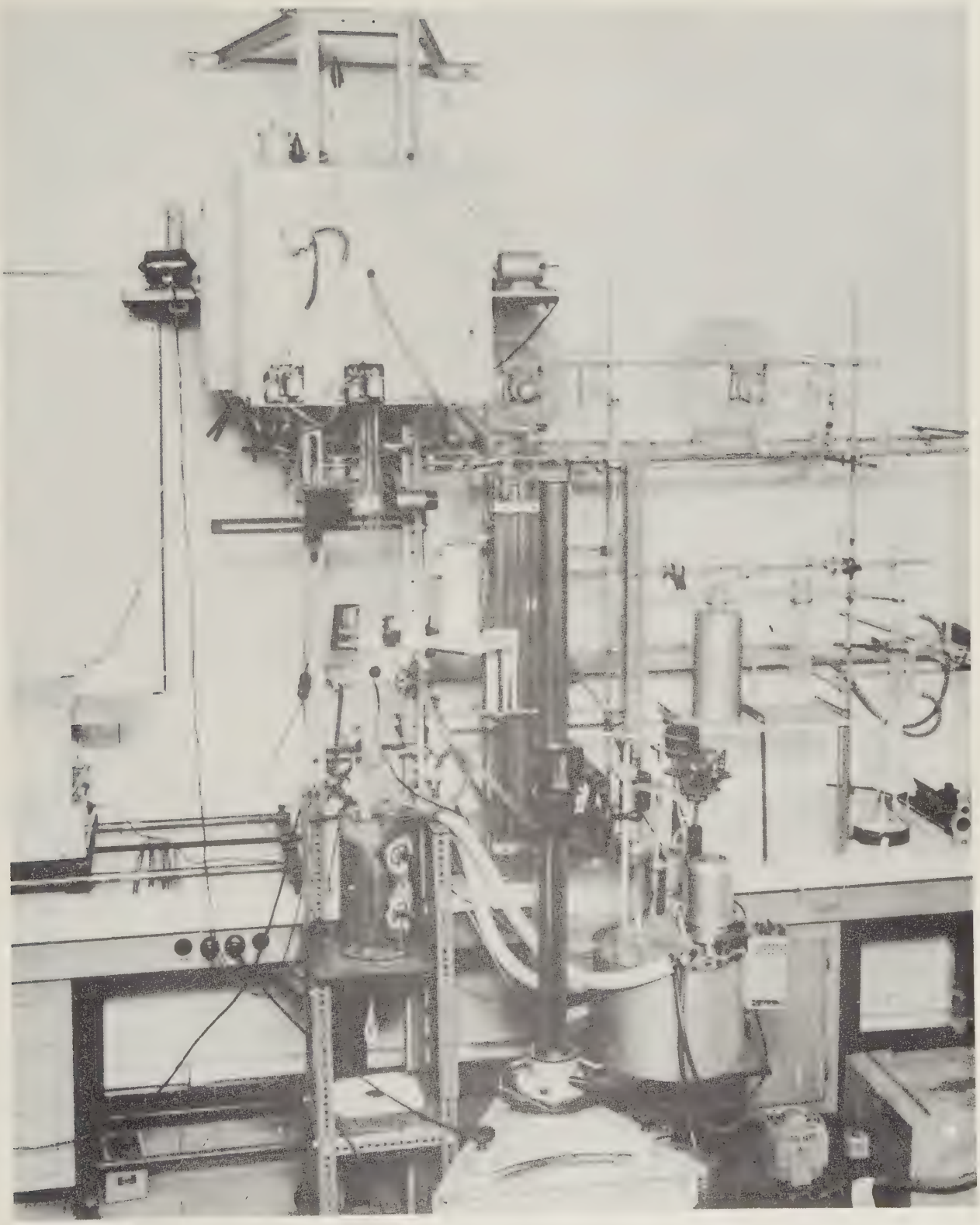
Cet appareil représenté par la photographie (1) comprend plusieurs parties à savoir :

- La balance proprement dite avec ses dispositifs de thermorégulation.
- Le dispositif d'introduction de la vapeur d'eau et les organes de mesures des pressions.
- Les autres dispositifs particuliers (dispositifs pour balayage de gaz, rampe à vide....)
- Le système d'enregistrement.

a) Réalisation de la balance proprement dite :

Ce montage représenté par le schéma (4) est conçu de manière à pouvoir réaliser des pressions presque saturantes à des températures supérieures à l'ambiante sans condensation en un point froid quelconque.

Il comprend essentiellement, une jaquette à double paroi dans laquelle circule de l'eau à une température T_2. Cette jaquette est coiffée à sa partie supérieure, par un caisson maintenu à une température constante T_3 ; par brassage d'air autour de résistances électriques. Dans ce caisson se trouve une partie de la robinetterie d'introduction et de pompage des gaz, ainsi que certains organes de mesures des pressions. Le ressort à hélice de quartz est



Vue d'ensemble de l'appareillage de thermogravimétrie

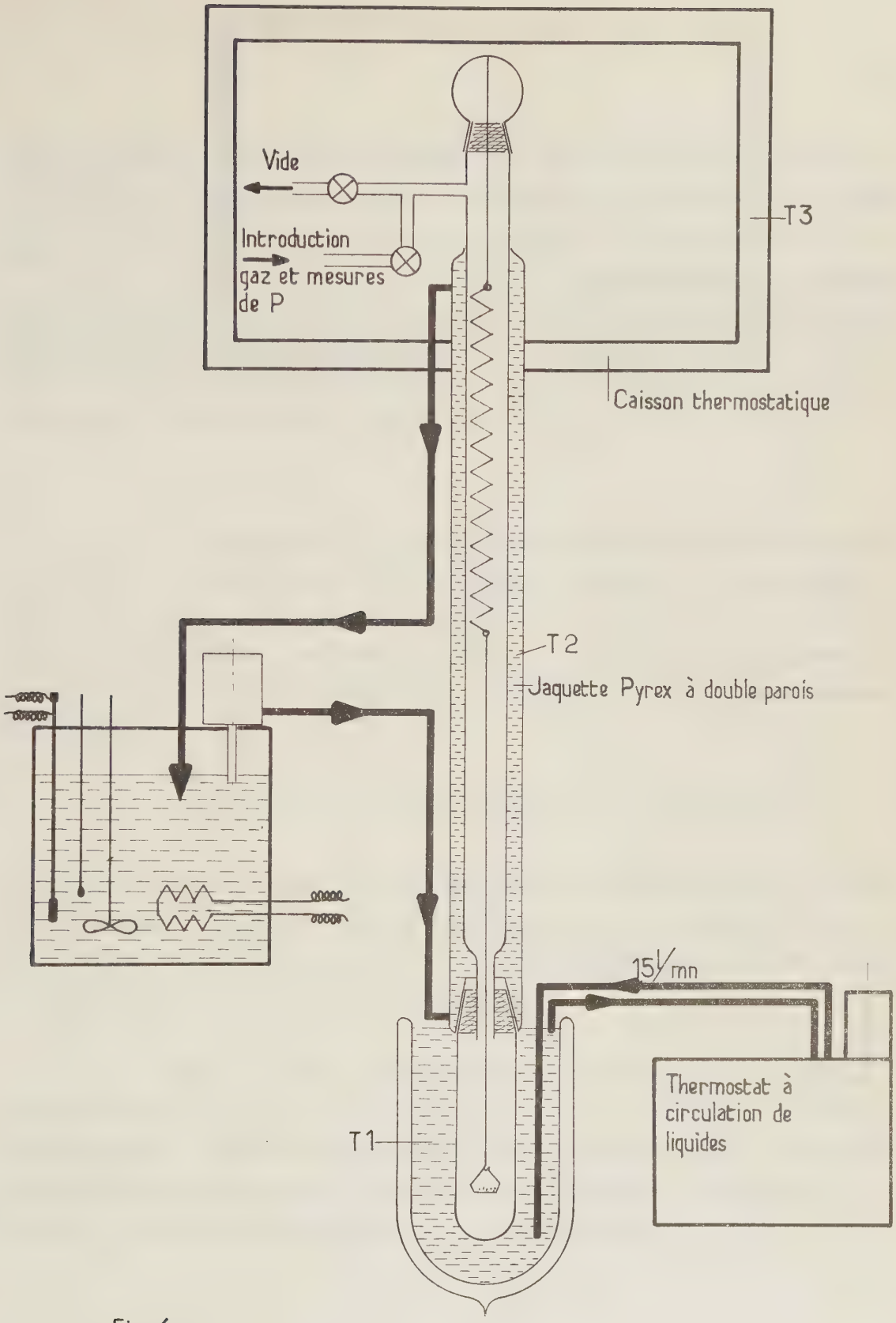

Vide
Introduction
gaz et mesures
de P
T3
Caisson thermostatique
T2
Jaquette Pyrex à double parois
15 l/mn
Thermostat à
circulation de
liquides
T1

Fig: 4

suspendu dans la jaquette thermorégulée. Le tube laboratoire à la partie inférieure, est ajusté sur le rodage à double paroi de la jaquette, et plonge dans un bain maintenu à la température T_1 et dont le niveau supérieur vient affleurer au rodage à double paroi thermorégulé. La température T_1 d'un essai étant fixée, on choisit les températures T_2 et T_3 de manière qu'elles soient supérieures de quelques degrés à T_1. De cette façon, il est possible de réaliser une pression de vapeur proche de la pression saturante à la température T_1, puisque le point froid de l'enceinte est en T_1.

La température T_1 d'essai est obtenue au moyen d'un thermostat à circulation de liquide qui permet de réaliser aisément des températures constantes au 1/10 de degré. La régulation de température est effectuée au moyen d'un thermomètre à contact commandant des résistances chauffantes par l'intermédiaire d'un relai à thyratron. Trois gammes de températures peuvent être obtenues.

(- 40°C à 10 - 20°C), (1°C à 100°C), (20°C à 150°C) ;

en utilisant successivement comme liquide thermostatique l'alcool éthylique ou méthylique, l'eau distillée et l'éthylène-glycol. La température T_1 est mesurée dans le vase de dewar au moyen d'un thermomètre de précision au 1/10 de degré que nous avons nous-même contrôlé.

Dans les gammes de températures explorées, étant donné que l'on peut fixer T_2 aussi proche que l'on veut de T_1, (tout en lui restant supérieure), pour limiter les courants de convection dans le tube laboratoire, la température qui règne dans ce dernier et par conséquent celle de la la poudre, est très peu différente de T_1 à l'équilibre.

La double paroi de la jaquette joue le rôle de paroi anti--condensation en même temps qu'elle assure la thermorégulation du ressort à hélice de quartz. L'eau qui y circule à la température T_2 provient d'un thermostat classique avec agitateur, résistance chauffante et thermomètre à contact. La circulation est réalisée au moyen d'une pompe de machine à laver. Ce dispositif permet de réaliser dans la jaquette un régime constant de température à $T_2 \pm 0,5°C$, ce qui est nécessaire pour maintenir constant l'étalonnage du ressort à hélice de quartz. (On sait en effet que le cœfficient d'élasticité du quartz est variable avec la température) (53).

Le caisson à la température T_3 est constitué suivant le même principe que celui du premier montage, et peut réaliser sensiblement les mêmes conditions de régulation.

Les essais nous ont montré qu'il était possible dans cet ensemble de réaliser des pressions de vapeur proches de la pression saturante à 80°C sans condensations (Pour l'eau cela correspond à $P_{H_2O} = 355$ mmHg environ.)

Dans le but de pouvoir prélever des échantillons pour l'examen radiocristallographique, nous avons adjoint, sur le tube laboratoire, une petite enceinte contenant la même quantité de poudre que dans la nacelle, et qui est par conséquent soumise au même traitement que dans celle-ci. Ce dispositif très simple, est représenté par la figure (6A), il suffit, de déboîter le rodage fixant la partie ammovible après avoir fermé le robinet de celle-ci, pour recueillir l'échantillon-témoin, sans changer ses conditions d'équilibre. L'enceinte est ensuite ouverte, après séchage, dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée, de manière à éviter toute évolution de la poudre au contact de l'air ambiant, dont le degré hygrométrique n'est pas nécessairement celui qui correspond à la stabilité de l'hydrate préparé.

D'autre part, un four ammovible régulé par thyratrons permet de réaliser des températures supérieures (figure 6 B). Il est constitué d'un bobinage de kanthal noyé dans un ciment à base de SECAR 250 et comportant en outre une chemise métallique, destinée à allonger la zone isotherme du four. La mesure de température se fait par thermocouple Pt/Pt-Rh à 10 % ou ATE-BTE étalonné, au moyen de la méthode potentiométrique.

Un tube laboratoire spécial permet à l'aide d'un piston magnétique (figure 6 C) d'introduire la nacelle dans le four préalablement monté en température. Ce système est prévu pour étudier des cinétiques de décomposition (53).

b) Dispositif d'introduction de la vapeur d'eau et de régulation de la pression - Mesure des pressions.

Un schéma de principe de ce dispositif est représenté par la figure (5). Il est constitué essentiellement d'un bain thermostatique A, pouvant être maintenu à une température constante au 1/10 de degré, dans lequel plonge un petit réservoir B contenant de l'eau distillée. Ce ballon est relié d'abord à un double manomètre différentiel à mercure : un premier manomètre situé à l'intérieur du caisson peut être utilisé comme isotensioscope et la pression est alors lue sur un manomètre extérieur au caisson par visée au cathétomètre. Le repérage du zéro du manomètre-isotensioscope est réalisé au moyen d'un système optique comprenant une lanterne de projection, un objectif et un écran. Le ballon B est d'autre part relié au vide par l'intermédiaire d'un robinet R_1, à un ballon C, par l'intermédiaire d'un autre robinet, et à l'enceinte réactionnelle par un 3ème robinet R_2. Les canalisations de pyrex constituant ce système, ainsi que les robinets doivent avoir une assez bonne conductance pour éviter les gradients de pressions

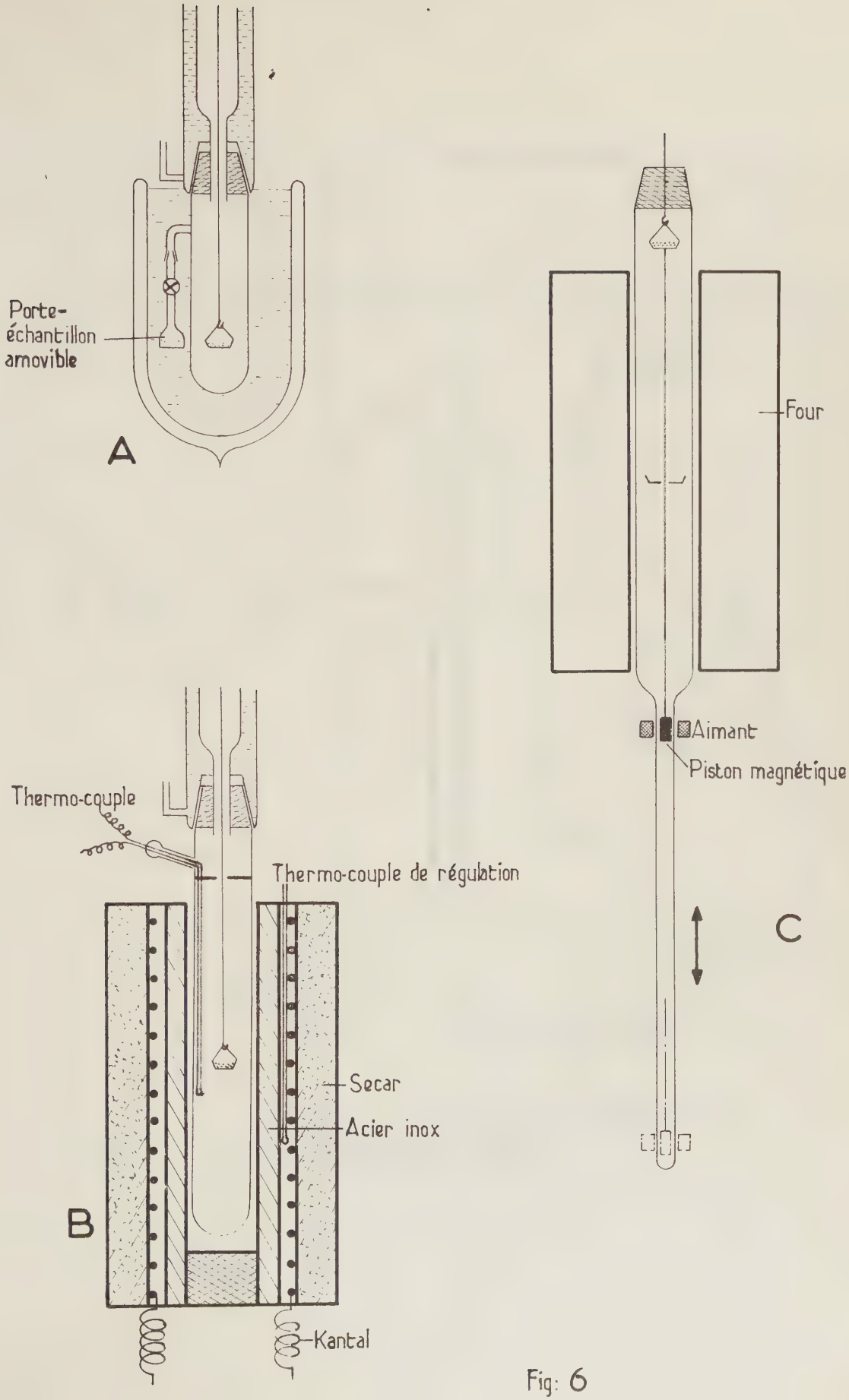

Porte-
échantillon
amovible
A
Four
Aimant
Piston magnétique
C
Thermo-couple
Thermo-couple de régulation
Secar
Acier inox
B
Kantal

Fig: 6

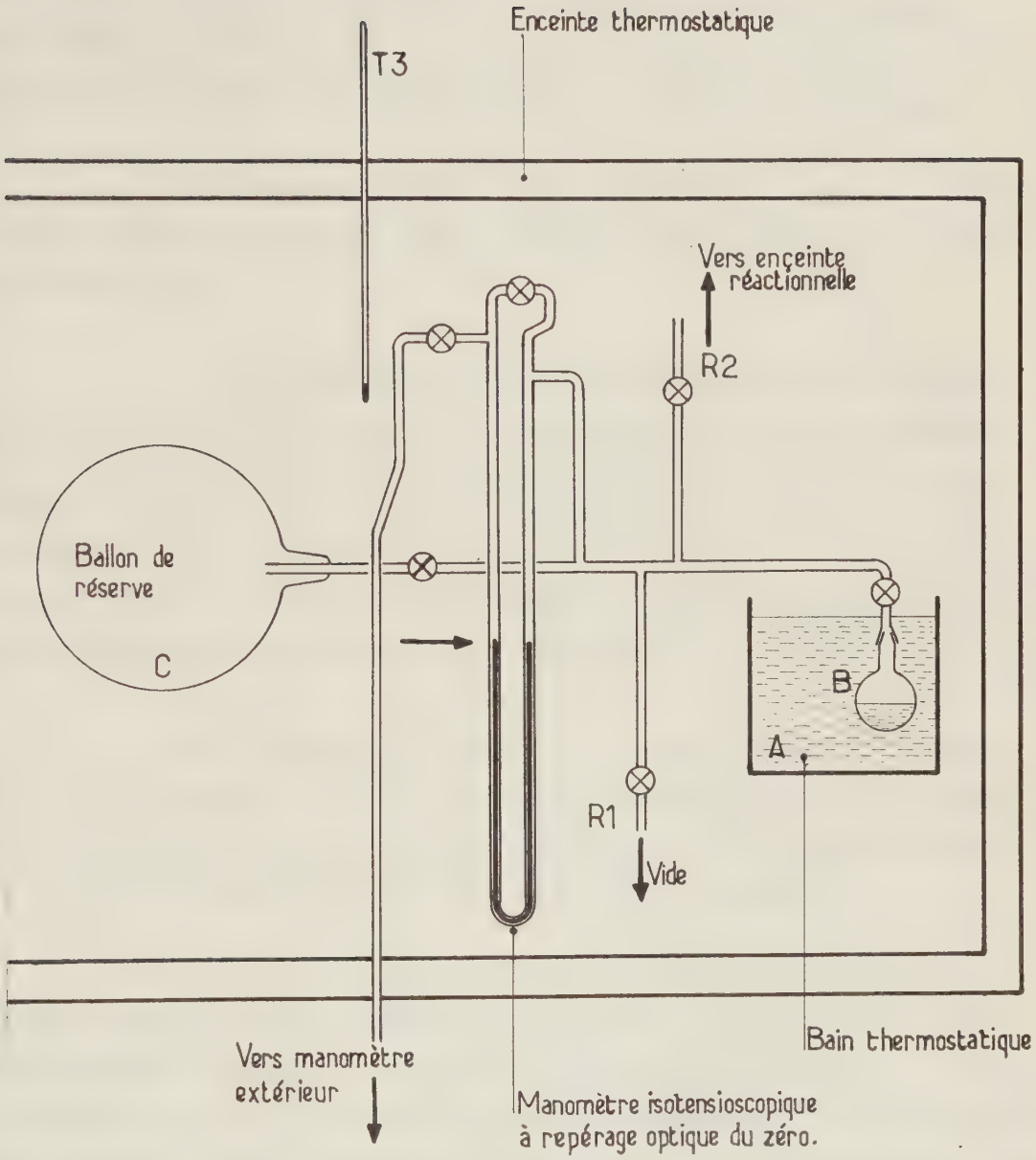


Fig: 5

ENSEMBLE DE MESURE ET DE RÉGULATION DES TENSIONS DE VAPEUR.

lorsque celles-ci sont assez faibles. Nos expériences étant toujours de longue durée, un état stationnaire est toujours réalisé par diffusion de la vapeur d'eau et grâce aux légers courants de convection thermiques.

L'ensemble du système : bain thermostatique, ballon, robinets R_1 et R_2, isotensioscope, est situé dans le caisson maintenu à la température constante T_3.

De l'eau distillée que l'on a fait bouillir pour éliminer les gaz dissous, est placée dans le ballon B. celui-ci est ensuite immergé dans le thermostat A. Après refroidissement, on fait le vide par R_1 (R_2 étant fermé). Sous l'action du vide, l'eau se congèle dans le ballon. On ferme alors R_1 et laisse réchauffer, puis on pompe jusqu'à une nouvelle congélation de l'eau du ballon. Il est essentiel de réaliser ainsi plusieurs cycles de dégazage, de façon à éliminer totalement les gaz dissous dans l'eau.

Pour introduire une tension de vapeur d'eau dans l'enceinte de réaction préalablement vidée de tout gaz, on crée d'abord cette pression dans le ballon C et les volumes délimités par R_2, R_1 et le manomètre ; puis par R_2 on introduit cette pression dans l'enceinte de réaction.

Si l'on veut réaliser des pressions de vapeur d'eau constantes, on se réfère aux Tables donnant la pression de vapeur saturante pour chaque température (Hanbook of Chemistry and Physics). La pression Px_{H_2O} étant choisie, on règle le thermostat A sur la température θx correspondant à cette pression. On ouvre alors R_3 et l'on constate que la pression qui s'établit à l'équilibre est bien Px_{H_2O}. Quelle que soit la pression choisie on s'arrange pour que la surface froide de l'enceinte soit le ballon B plongé dans le thermostat maintenu à la température constante θx. De cette manière, <u>la régulation de pression se fait automatiquement</u> : Si la pression a tendance à croître par déshydratation de l'échantillon, il y a aussitôt condensation

en B ; si la pression a tendance à décroître par hydratation de l'échantillon, il y a évaporation en B de façon à rétablir la pression initiale.

La régulation de pression réalisée avec ce dispositif est excellente : la fourchette de température obtenue dans le thermostat A est inférieur au 1/10 de degré ; étant donné d'autre part, la conductibilité thermique moyenne du pyrex de l'ampoule B, la fourchette effective à l'intérieur du ballon est encore atténuée. D'autre part, le ballon C joue le rôle de tampon compensant l'inertie d'évaporation et de condensation du système. Enfin, comme les quantités de vapeur dégagées ou absorbées par les réactions sont très faibles, on peut dire que la régulation de pression par ce système est parfaite comparativement à la précision des lectures de pression. En effet, avec des manomètres à mercure, on ne peut guère espérer lire la pression avec une précision supérieure à $\pm$ 0,2 mm de mercure.

c) Autres dispositifs.

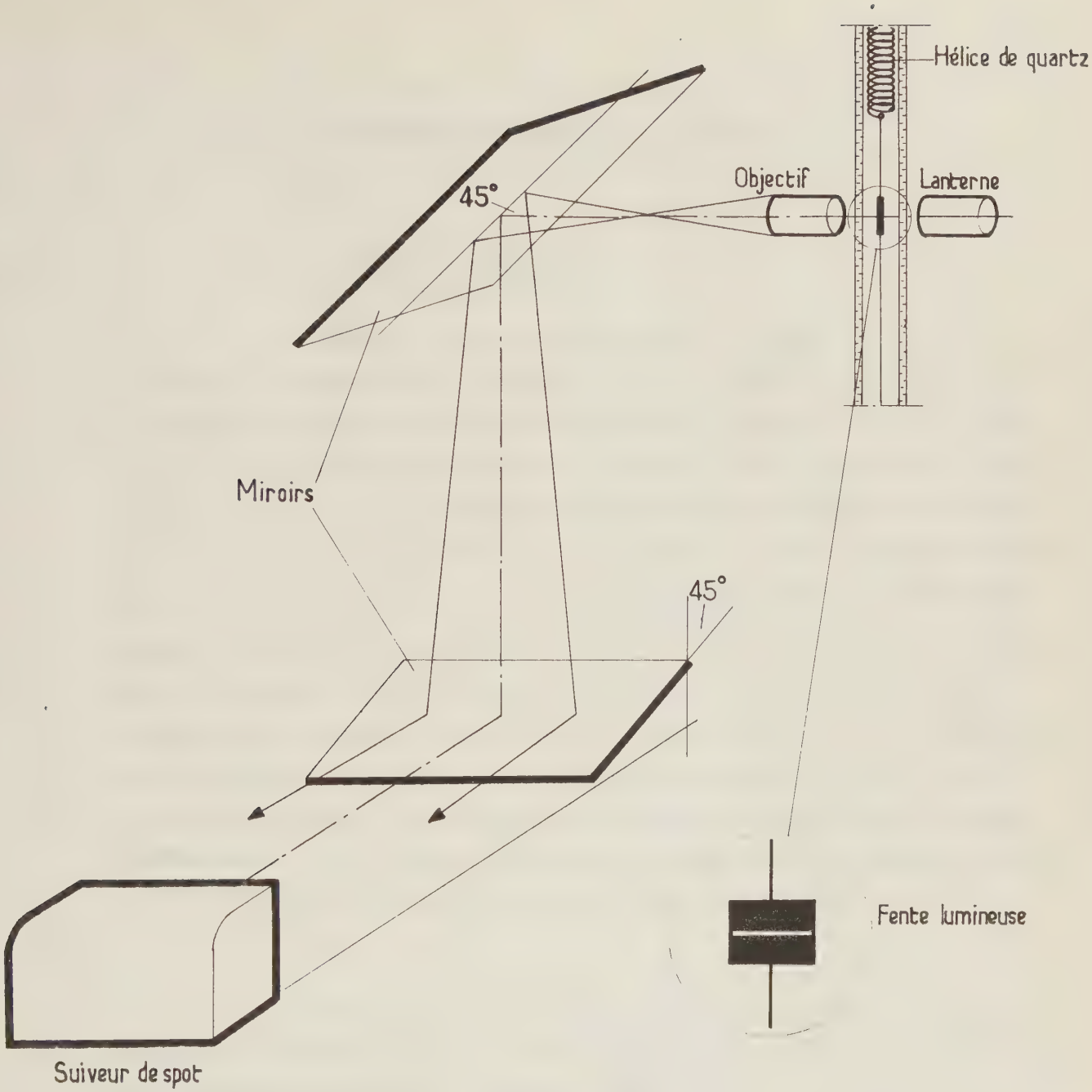
Les autres dispositifs comprennent essentiellement une ligne de vide en canalisation de pyrex de 25 mm de diamètre avec 2 pièges à azote liquide, réserve de vide, pompe à diffusion et pompe à palettes, système permettant de réaliser des "vides" de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. Il existe par ailleurs divers ballons constituant des réserves de gaz et un dispositif permettant d'introduire un gaz (le gaz carbonique par exemple), humidifié à un taux déterminé. Il s'agit d'une série de barboteurs à plaques de verre fritté, contenant de l'eau à une température déterminée, maintenue constante par le caisson thermorégulé qui les contient. On réalise le débit et la pression voulus par pompage à travers une microvanne.

Ce dispositif a été mis au point pour effectuer des réactions sous balayages de CO_2 humide en vue d'étudier la carbonatation des aluminates. Dans ce cas, le caisson, la jaquette et le bain de travail sont réglés à la même température: Le gaz arrive donc préchauffé à la température de l'essai.

d) Enregistrement.

L'enregistrement est réalisé suivant un système préconisé par P. BARRET (55). Il consiste à envoyer au moyen d'un système optique approprié sur la cellule d'un suiveur de spot, l'image grossie d'une fente lumineuse solidaire du fil de suspension de la nacelle. Cette fente est pratiquée au moyen d'une pointe fine dans une plaquette de verre noircie, collée au fil de suspension à l'aide d'un peu d'araldite. Elle est éclairée au moyen d'un projecteur muni d'un condensateur approprié. L'ensemble du système est représenté par la figure (7). La partie optique est constituée d'un objectif,et de deux miroirs qui servent à reporter dans un plan horizontal les mouvements de l'image de la fente. Les différents réglages sont réalisés au moyen de vis à crémaillère. Le suiveur de spot SEFRAM est constitué essentiellement d'une cellule différentielle photo-conductrice au sulfure de cadmium et d'un servo-mécanisme permettant l'"accrochage" de la cellule sur le spot lumineux.

Ce système d'enregistrement, véritablement très souple, est très commode d'emploi. La sensibilité, est fonction de la sensibilité du ressort lui-même, exprimée en mm d'élongation par mg, de la longueur du bras optique, et du grossissement de l'objectif. Avec un tel système, il est par exemple relativement aisé de suivre des variations de poids inférieures au 1/20 mg.



SYSTEME D'ENREGISTREMENT

Fig 7

2°) Diverses utilisations de la balance.

A) Montée de température.

L'idée de chauffer un échantillon d'hydrate quelconque en vue d'étudier l'abaissement de sa teneur en eau en fonction de la température, n'est pas nouvelle. Sur le plan industriel même, nombreux sont les produits dont l'analyse comporte une mesure de la perte d'eau à telle ou telle température. En laboratoire, de nombreux dispositifs ont été mis au point pour l'étude en continu de décompositions se faisant avec perte de gaz en fonction de la température. En ce qui concerne les déshydratations, la méthode qui a été la plus couramment utilisée est incontestablement celle utilisant des thermobalances du type Chevenard. L'échantillon est alors chauffé progressivement au moyen d'un four soumis à un programme de montée de température ; l'opération se faisant soit à l'air, soit dans un courant de gaz inerte plus ou moins humide. De nombreux thermogrammes ont ainsi été réalisés pour la plupart des hydrates. Ces méthodes ont certainement apporté de fort utiles renseignements, mais l'examen approfondi de chaque cas en particulier révèle quelquefois le caractère approximatif des résultats énoncés.

Il est clair que la décomposition thermique d'un hydrate est soumise à une double série de facteurs cinétiques qu'on pourrait appeler facteurs chimiques et facteurs physiques comme dans toute réaction où entrent en jeu un solide et un gaz.

Il est habituellement difficile de séparer ces différents facteurs et de définir leur part respective dans l'évolution du système, d'autant

plus que dans les réactions mettant en jeu une ou plusieurs phases solides et une phase gazeuse, les processus chimiques n'existent pas à l'état pur. Ainsi la réaction chimique se décompose en un stade de germination ou nucléation dépendant beaucoup de l'état de surface de l'échantillon, et en un stade de propagation de l'interface réactionnel, où les défauts cristallins des diverses matières et les dislocations, jouent un rôle prépondérant. L'énergie d'activation des deux processus réactionnels, ne peut donc être déterminée que d'une façon assez relative.

Aux facteurs physiques traditionnels, comme la température et la pression, s'ajoutent les facteurs de texture et de porosité conditionnant la vitesse de diffusion du gaz (ici la vapeur d'eau), entre les grains et à l'intérieur des pores de l'échantillon. Cette diffusion est généralement compliquée par l'apparition de la seconde phase solide, au cours de la réaction, elle-même plus ou moins perméable à la vapeur d'eau. Il se peut alors que l'on doive tenir compte de la diffusion des ions de la phase solide réagissante, à la rencontre des molécules d'eau, à travers la barrière formée par la phase solide finale.

Les facteurs de texture et de porosité sont eux-mêmes fonction de la granulométrie, du tassement et de la façon dont l'échantillon solide est disposé dans le tube-laboratoire (épaisseur de la couche notamment).

Si la déshydratation se fait à la pression atmosphérique sans balayage, nous nous trouvons en face d'une grosse incertitude en ce qui concerne la pression partielle de vapeur d'eau au niveau du grain. Cette pression peut être extrêmement variable suivant la température et les courants de convexion règnant dans l'enceinte ; elle est pratiquement indéfinissable.

Dans le cas où la déshydratation se fait sous un balayage de gaz inerte plus ou moins humidifié, nous nous trouvons en ce qui concerne la pression, dans des conditions nettement plus favorables, mais la présence d'un gaz porteur présente aussi des inconvénients.

Il est évidemment possible de réaliser l'appareillage avec soin, de manière à obtenir des conditions identiques et des expériences reproductibles, mais dans les deux cas, les résultats risquent de ne pas avoir un caractère absolu.

Nous avons donc abandonné ce type de méthode, pour étudier l'hydrate en contact avec la seule vapeur d'eau à une pression déterminée. Il restait encore dans ce cas, à éliminer au maximum les facteurs physiques liés au conditionnement de la poudre et de sa texture granulaire. Pour cela, nous avons travaillé sur des échantillons porphyrisés et étendus dans de larges nacelles à fond plat, sous forme de couches de très faible épaisseur, de façon à nous rapprocher le plus possible des conditions définissant le régime chimique, c'est-à-dire le régime d'attaque uniforme de l'échantillon ; les processus chimiques étant théoriquement dans ces conditions, plus lents que la diffusion de la vapeur d'eau, et commandant de ce fait, la vitesse globale d'évolution du système, c'est donc une véritable thermogravimétrie sous pression constante de vapeur d'eau que nous avons réalisée.

Examinons brièvement la technique appliquée au cours de nos expériences, compte tenu des précautions supplémentaires à prendre vis-à-vis de la carbonatation des échantillons.

a) Conditionnement et mise en place de l'échantillon.

Après sa préparation comme nous l'avons vu, l'échantillon est mis en tube scellé sous azote, pour éviter la carbonatation, puis placé au réfrigérateur pour le protéger contre toute transformation vers une phase thermodynamiquement plus stable. Pour chaque essai, on prélève un tube que l'on ouvre dans une boîte à gants à atmosphère dépourvue de CO_2, et de degré hygrométrique déterminé. On porphyrise lentement la poudre de façon à éviter tout échauffement, puis on en dispose une quantité déterminée dans une nacelle large à fond plat, de façon à former une couche uniforme ne dépassant pas quelques 1/10 de mm d'épaisseur. (suivant la densité de la poudre, nous avons ainsi travaillé sur 30 à 100 mg de produit au départ). La nacelle est accrochée aussi rapidement que possible, au crochet de suspension de la balance à hélice de quartz, afin d'éviter au maximum tout contact avec le CO_2 atmosphérique, puis, on fait le vide dans la balance. A ce stade de la manipulation, nous nous trouvons en face d'une difficulté : en effet, à la température ambiante, les trois aluminates "dits hexagonaux" se déshydratent sous vide. Fort heureusement, les réactions sont réversibles, c'est-à-dire que, remis en présence de vapeur d'eau, les produits de départ se reforment. Cependant, pour limiter au maximum cette déshydratation, on refroidit rapidement l'échantillon à une température de - 30°C à -50°C environ, au moyen d'un mélange réfrigérant approprié, dès sa mise en place dans la balance.

De cette manière, l'échantillon ne se déshydrate pas, et peut cependant être bien dégazé par un pompage prolongé, sous un vide poussé. Après cette opération, on réchauffe progressivement à température ambiante tout en introduisant peu à peu une pression de vapeur d'eau telle que le composé ne se déshydrate pas.

Cette manière d'opérer peut présenter quelques variantes suivant chaque cas particulier. Dans tous les cas, il est essentiel de vérifier

si cette manipulation n'a entraîné aucune variation dans le spectre de rayons X.

b) Montée de température proprement dite.

On se fixe d'abord une température de départ dans le bain T_1 ; puis on attend un temps suffisamment long pour que l'équilibre de température s'établisse et que l'échantillon prenne la température T_1.

On règle alors, soigneusement, la pression de vapeur d'eau à la valeur voulue.

La montée de température peut être réalisée soit manuellement par paliers en attendant que, pour chaque température, il n'y ait plus de variation de poids, soit mécaniquement : la montée de température est alors une fonction linéaire du temps. Le système de montée automatique de température est réalisé au moyen d'un moteur synchrone et d'une boîte de vitesse, permettant de faire tourner lentement et régulièrement, la vis qui commande la montée du filament de platine dans le thermomètre à contact. Nous pouvons, avec ce dispositif, effectuer des montées de température régulières et extrêmement lentes. Pour nos essais nous avons utilisé des vitesses s'étageant entre 0,5°C/heure environ et 15°C/heure, environ. Ces chiffres ne constituent nullement les limites de possibilité de l'appareil.

La vitesse de montée de température est choisie en fonction de la réaction et en rapport avec la cinétique de celle-ci : plus la réaction est lente plus la vitesse de montée de température devra être lente.

Notons que ce dispositif peut également être utilisé pour effectuer des descentes linéaires de température, en utilisant le serpentin de refroidissement du thermostat, comme source froide.

c) Différents types de courbes obtenues.

Réaliser des montées de température à pressions constantes de vapeur d'eau revient à tracer les courbes isobares d'un système, soit : masse ou nombre de molécules d'eau en fonction de la température, à pressions constantes de vapeur d'eau.

Plusieurs cas peuvent se présenter :

- Il existe un certain nombre de phases hydratées pouvant être en équilibre les unes avec les autres.

Dans ce cas, chacune de ces phases possède dans un diagramme : pression - température, un domaine de stabilité propre. La figure (8) représente par exemple un tel diagramme, avec les domaines d'existence respectifs de trois hydrates à $3H_2O$, $2H_2O$ et $1H_2O$.

Si nous effectuons une montée de température à la pression $Px(H_2O)$, maintenue constante, en partant d'une température θ_0, comprise dans le domaine de stabilité de l'hydrate à $3H_2O$, nous franchissons successivement les domaines de stabilité respectifs des hydrates à $2H_2O$ et à $1H_2O$. Théoriquement aux températures θ_3 et θ_2, les hydrates à $3H_2O$ et à $2H_2O$ se décomposent, pour donner l'hydrate à degré d'hydratation immédiatement inférieur. La courbe théorique que l'on obtiendrait, dans le cas idéal de réaction ne possédant pas d'inertie au voisinage de l'équilibre et dans le

cas où la montée de température est infiniment lente, est représentée en pointillé sur la figure. Pratiquement dans la majorité des cas, on obtient des paliers plus ou moins nets. Ces derniers sont d'autant mieux marqués et par conséquent, les températures θ_3, θ_2, et θ_1 peuvent être déterminées avec plus de précision, que le domaine de métastabilité encadrant la courbe d'équilibre est plus restreint, et que la montée de température est plus lente. Pratiquement, les températures θ'_3, θ'_2 et θ'_1 (figure 8) que l'on lit réellement, sont toujours légèrement décalées par rapport aux températures d'équilibre vraies θ_3, θ_2 et θ_1.

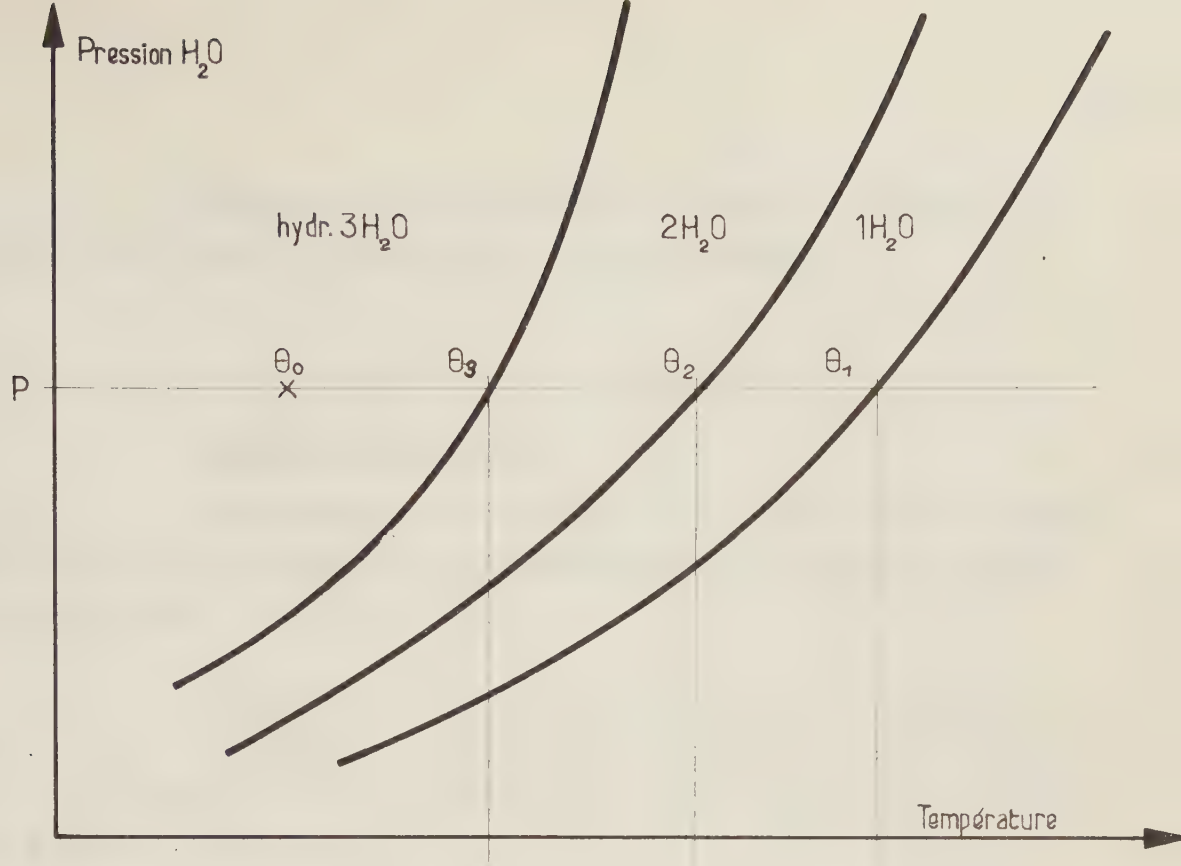
Cette cause d'erreurs peut être compensée en effectuant à la suite d'un essai du type précédent : une descente de température à pression constante, la plus lente possible également. On obtient ainsi une réhydratation par paliers, identiques à la précédente, mais dans ce cas, le retard à la réaction se traduit par un décalage de θ_3, θ_2 et θ_1 dans le sens opposé au sens précédent. En faisant la moyenne entre θ''_3 et θ'_3 par exemple, on arrive à déterminer θ_3 avec une précision plus grande (voir figure8).

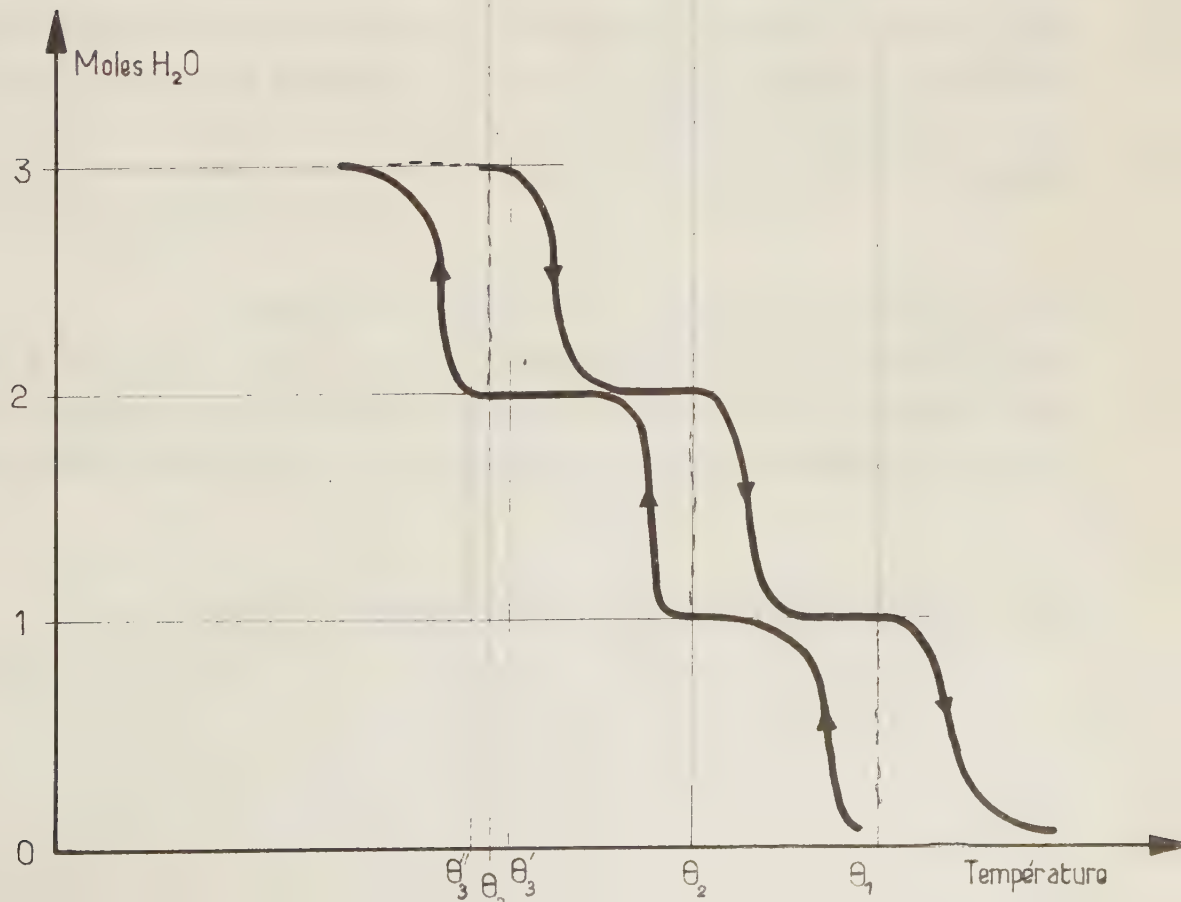
En réalisant plusieurs expériences à des pressions d'eau différentes, il est ainsi possible de tracer les courbes d'équilibre entre les différentes phases.

- <u>Cas de réaction irréversible</u>.

La méthode permet dans ce cas de déterminer à différentes pressions de vapeur d'eau, la limite de stabilité de la phase susceptible de perdre irréversiblement son eau. Par exemple :

$$\text{hydrate 1} \xrightarrow[\theta]{\text{irréversible}} \text{anhydre.}$$


Pression H_2O
hydr. $3H_2O$
$2H_2O$
$1H_2O$
θ_0
θ_3
θ_2
θ_1
P
Température


Moles H_2O
3
2
1
0
θ_3''
θ_0
θ_3'
θ_2
θ_1
Température

Elle permet aussi de détecter la nature de la réaction, et de mettre en évidence les stades intermédiaires éventuels.

- Départ d'eau continu.

Dans de nombreux cas également, l'eau peut quitter le produit d'une manière continue au cours d'une déshydratation à pression constante de vapeur d'eau.

Nous avons vu dans la classification de BADER (page 33), les divers cas où ce phénomène peut se manifester. Il peut s'agir d'eau zéolitique, d'eau adsorbée ... et même dans certains cas, de phénomènes de miscibilité à l'état solide entre deux phases.

Dans tous les cas où les réactions sont réversibles, le tracé des isobares, déduites de montées de température infiniment lentes, doit permettre de tracer les isostères définissant de tels systèmes, c'est-à-dire les courbes pression - température déterminant une composition constante du système (eau - phase solide) ou (phase solide 1 - phase solide 2, supposées miscibles en toutes proportions.)

F. GRUNER (49) a d'ailleurs envisagé la possibilité d'obtention de toute une série de courbes isobares continues, mais présentant certaines ondulations. Ce phénomène dénoterait l'existence de forces de liaison concurrentielles, à la fois physiques et chimiques, sensiblement égales.

Nous avons également mis au point une méthode directe de tracé des courbes d'équilibres.

B) Utilisation de la balance pour la détermination directe des courbes d'équilibre entre phases hydratées par une méthode de déshydratation compensée.

Considérons par exemple, une courbe d'équilibre entre deux hydrates 1 et 2 (2 étant la phase la plus hydratée), dans un diagramme pression - température. (figure ci-dessous) :

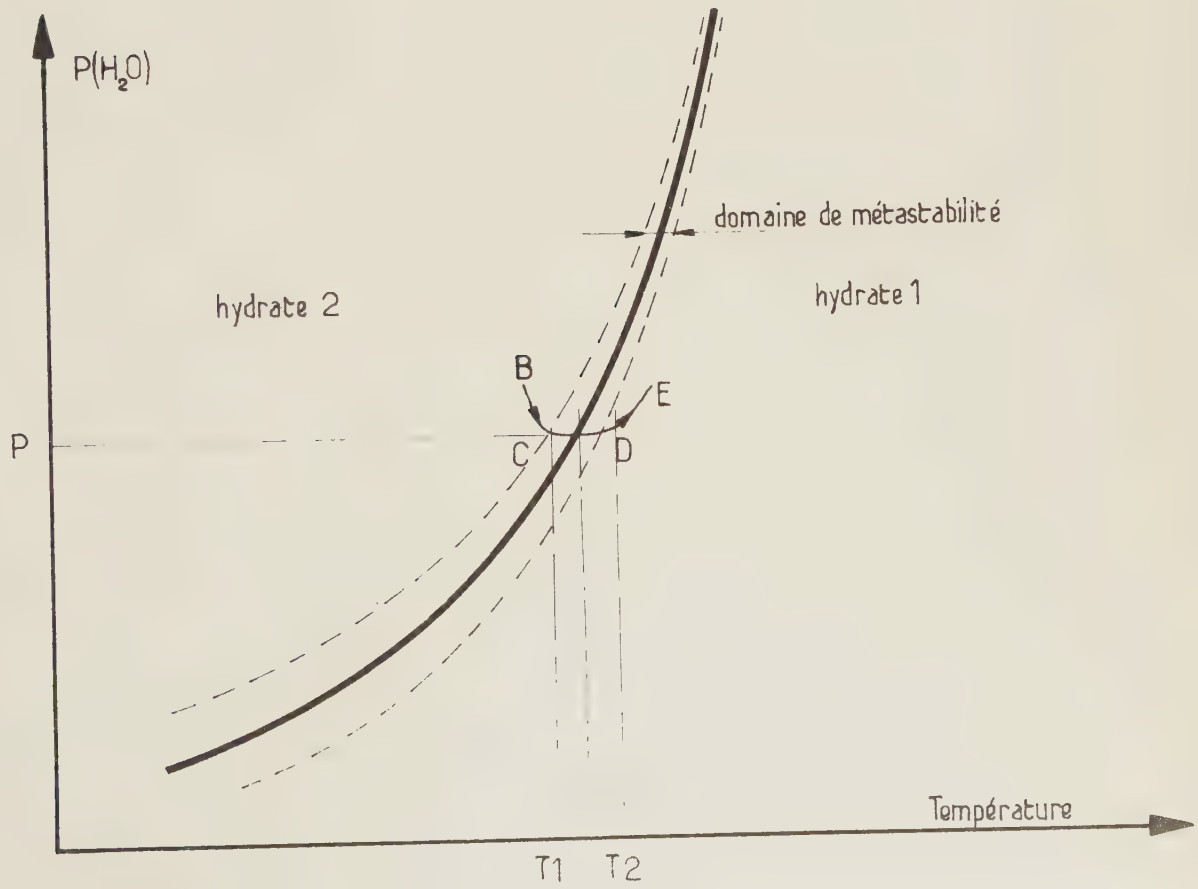


Fig 9

Le système :

$$\text{hydrate (1)} + xH_2O_{vap} \rightleftharpoons \text{hydrate (2)}$$

est un système binaire univariant s'il n'existe aucune miscibilité à l'état solide, entre les deux hydrates.

La courbe d'équilibre entre ces deux phases hydratées délimite les domaines II et I, d'existence respective, des hydrates 2 et 1. (Théoriquement, ces deux hydrates ne peuvent coexister que sur la courbe d'équilibre.)

Considérons un point A proche de cette courbe (point déterminé par tâtonnement) avec par exemple 50 % de 1 et 50 % de 2 en équilibre. Elevons légèrement la pression jusqu'en B (Px), et amorçons une montée linéaire de température : (1) va donner (2) et consommant de l'eau à volume constant, la pression va diminuer jusqu'à une valeur P ; la température montant conjointement, le système atteint le point C, où la vitesse d'évolution vers l'équilibre devient infiniment lente pour des raisons cinétiques, autrement dit, nous entrons dans le domaine de métastabilité encadrant la courbe d'équilibre. La température continuant à s'élever, le système va évoluer en sens contraire : (2) donnant (1) par perte d'eau à partir du point D.

La courbe d'équilibre passe entre C et D. Si ces deux points sont suffisamment rapprochés, nous prenons comme température d'équilibre à la pression P, la moyenne entre les températures θ_1 et θ_2 correspondant respectivement, aux points C et D.

Lorsque la courbe atteint E,(et que nous avons de nouveau approximativement 50 % de 1 et 50 % de 2,),nous effectuons un nouvel accroissement de la pression jusqu'en B_1,en laissant rentrer de la vapeur d'eau, puis le système décrit un autre cycle $B_1C_1D_1E_1$,semblable au premier etc...

En raisonnant sur les variations de masse, nous obtenons la même forme de courbe en bateau que BCDE. Il suffit de lire la pression P et les températures θ_1 et θ_2 des points correspondant à C et D.

Expérimentalement, la difficulté consiste à choisir convenablement la vitesse de montée de température. D'autre part, il faut supprimer la régulation de pression et accroître la quantité de poudre, de façon à avoir une variation de pression décelable.

Nous avons adapté à notre problème, cette méthode dont le principe avait été conçu par P. BARRET et A. COINTOT (56) pour étudier des équilibres à composition constante de la phase liquide entre une solution de deux constituants et un gaz.

Dans le montage qu'ils ont réalisé au laboratoire pour l'étude de ce problème, la méthode est mise en œuvre par enregistrement de la pression. La transposition que nous avons faite de cette méthode à notre problème, utilise à la fois les cycles de variation de pression comme nous l'avons expliqué ci-dessus,et les cycles parallèles de variation de la masse de l'échantillon. En moyenne,d'un bout à l'autre de l'expérience, la masse de l'échantillon est maintenue constante. Comme les phases solides sont supposées non miscibles, la constance de la masse n'est pas une condition nécessaire, à l'il suffit que l'une des phases en présence ne disparaisse pas.

C) Utilisation de la balance pour le tracé d'isothermes.

Cette méthode est en tout point analogue à la méthode des montées de température à pression constante. Elle consiste à étudier cette fois, la variation de masse de l'échantillon à température constante en faisant varier la pression. On trace ainsi les courbes : $m = f\ (P_{H_2O})_\theta$

Deux variantes opératoires peuvent également être envisagées:

1) en déshydratation : On abaisse progressivement la pression, depuis la pression saturante, jusqu'au vide;

2) en réhydratation : On élève alors progressivement la pression, depuis un vide donné jusqu'à la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience.

Nous avons, pour ces différents essais, modifié la pression par paliers en attendant, pour chaque nouvelle pression réalisée, l'équilibre stationnaire de la balance, et nous avons porté sur un diagramme, la masse ou le nombre de moles d'eau, en fonction de la pression à l'équilibre.

Pour déterminer rapidement une allure de courbe, on peut envisager une méthode qui serait le pendant de la méthode des montées linéaires de température. Elle consiste à effectuer un pompage infiniment lent de la vapeur d'eau, à travers une microfuite.

Le tracé d'un réseau d'isothermes permet, comme précédemment, de déduire les courbes d'équilibres de systèmes binaires univariants, ou dans le cas de déshydratations ou hydratations continues, les isostères d'un tel système.

D) Etudes cinétiques.

Des études cinétiques de la déshydratation et de la réhydratation peuvent également être envisagées.

1 - Méthode isotherme : Etude de déshydratations ou de réhydratations consécutives à une diminution ou à une augmentation de pression, par rapport à une pression ne déterminant pas d'évolution du système. On peut ainsi tracer des réseaux de courbes : masse en fonction du temps, consécutives à une modification brutale de la pression par rapport à une pression d'équilibre. Cette nouvelle pression étant maintenue constante, tout au long de la réaction.

2 - Méthode isobare : A pression constante, on étudie alors la variation de masse en fonction du temps, consécutive à une brusque variation de température, par rapport à une température ne déterminant pas d'évolution du système.

Remarque : Nous avons décrit succintement, les méthodes que nous avons utilisées pour étudier les réactions de l'eau, avec les hydrates des aluminates de calcium. Ces méthodes sont également applicables à l'étude

des réactions avec une vapeur quelconque, en particulier les vapeurs de produits organiques divers, susceptibles de réagir comme alcools, cétones ..... de même que des gaz comme l'ammoniac.

III - ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Nous avons utilisé la radiocristallographie comme complément à notre étude thermogravimétrique, en vue d'identifier les phases solides et de préciser certains points sur lesquels la littérature présentait des divergences importantes.

L'appareil que nous avons utilisé est un appareil C.G.R. à monochromateur Guinier, donnant la raie K_α du cuivre. La plupart des mesures que nous avons effectuées, ont été faites au diffractomètre (platine Berthold) ; la détection étant réalisée, par un compteur de Geiger à enregistrement direct.

Nous avons vu, dans le chapitre consacré à la bibliographie, que les divergences entre auteurs au point de vue radiocristallographie provenaient probablement, d'une part de l'examen d'échantillons à niveaux d'hydratation imprécis, et d'autre part de la carbonatation possible de certains de ceux-ci Afin de nous prémunir contre ces possibilités d'erreurs, nous avons été amenés à mettre au point une technique d'examen radiocristallographique permettant de préparer et d'analyser les produits, à l'abri de l'atmosphère.

Pour cela, des échantillons à niveaux d'hydratation rigoureusement déterminés sont préparés dans la balance à hélice de quartz, suivant la méthode décrite page 55, et transportés en boîte à gants dans leur enceinte étanche. Avant de recueillir l'échantillon, on réalise dans la boîte à gants une atmosphère dépourvue de CO_2, au moyen d'ascarite, et par balayage d'azote R, puis, par barbotage de cet azote, dans diverses solutions, on y crée le degré hygrométrique désiré. Pour réaliser des atmosphères sèches, on utilise, soit des solutions plus ou moins concentrées d'H_2SO_4, soit P_2O_5.

L'enceinte étant placée dans la boîte à gants sous l'atmosphère désirée, on recueille l'échantillon, et on étale suivant la méthode classique une couche uniforme sur la plaquette de verre du porte-échantillon, en y ajoutant une quantité infime de silicium pur, en guise d'étalon. Il ne s'agit pas du porte-échantillon d'origine de l'appareil de radiocristallographie, mais d'un porte-échantillon spécialement réalisé au laboratoire, pour l'analyse au diffractographe de poudre, sans contact avec l'atmosphère (figure 10).

Ce porte-échantillon est conçu de la façon suivante : une embase circulaire, perpendiculaire au porte-échantillon normal, comporte une gorge dans laquelle est placée une rondelle de caoutchouc. Sur cette rondelle vient s'appliquer par l'intermédiaire d'un système de vis, une espèce de boîte cylindrique emprisonnant l'échantillon. Le passage du rayonnement se fait par deux fenêtres placées à 60°, l'une par rapport à l'autre, et rendues étanches par collage de minces feuilles d'aluminium pur, transparentes au rayonnement X. Ces fenêtres, étant cylindriques, sont traversées perpendiculairement par le rayonnement, de telle sorte que l'absorption de celui-ci, est négligeable. Des essais réalisés, avec ou sans cette enceinte, sur des corps parfaitement connus et simples, ont donné des spectres de rayons X absolument identiques.

CHAMBRE À ATMOSPHÈRE CONTROLÉE —

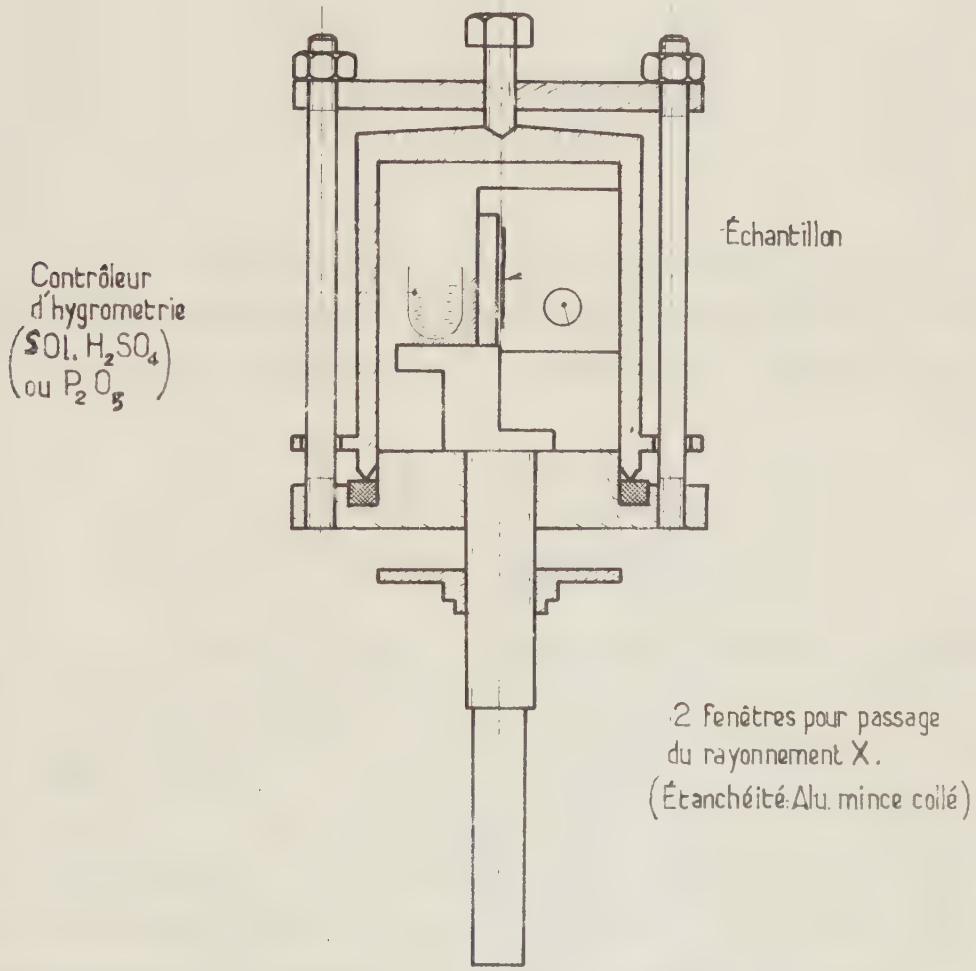


Fig 10

Remarque : Dans certains cas, nous avons emprisonné dans la boîte, un petit récipient contenant une solution déterminée, ou un déssèchant, en guise de contrôleur d'atmosphère (figure 10).

IV - AUTRES TECHNIQUES

Au cours de notre étude, nous avons été amené également à utiliser la technique de mesure des surfaces spécifiques par la méthode B.E.T. et d'autre part, les réactions de nos composés avec le diborane B_2H_6.

1°) Mesure des surfaces spécifiques.

La méthode que nous avons utilisée est celle de BRUNAUER, EMMET et TELLER par adsorption d'azote. L'échantillon est déshydraté au degré d'hydratation désiré dans une ampoule adaptable à l'appareil volumétrique classique (figure 11). Pour les degrés d'hydratation élevés, nous nous trouvons ici en face de la même difficulté que lorsqu'on doit réaliser le vide dans la balance . Pour bloquer la déshydratation au moment du dégazage de la poudre, il est nécessaire de refroidir vers - 50°C environ. Dans ces conditions, il est évident que celui-ci risque de ne pas être parfait, c'est pourquoi les valeurs que nous donnerons n'ont probablement qu'une valeur relative. De même pour les niveaux d'hydratation élevés, la détermination du volume mort de l'ampoule par détente d'hélium, est également impossible à réaliser, étant donné la tension de vapeur de l'hydrate.

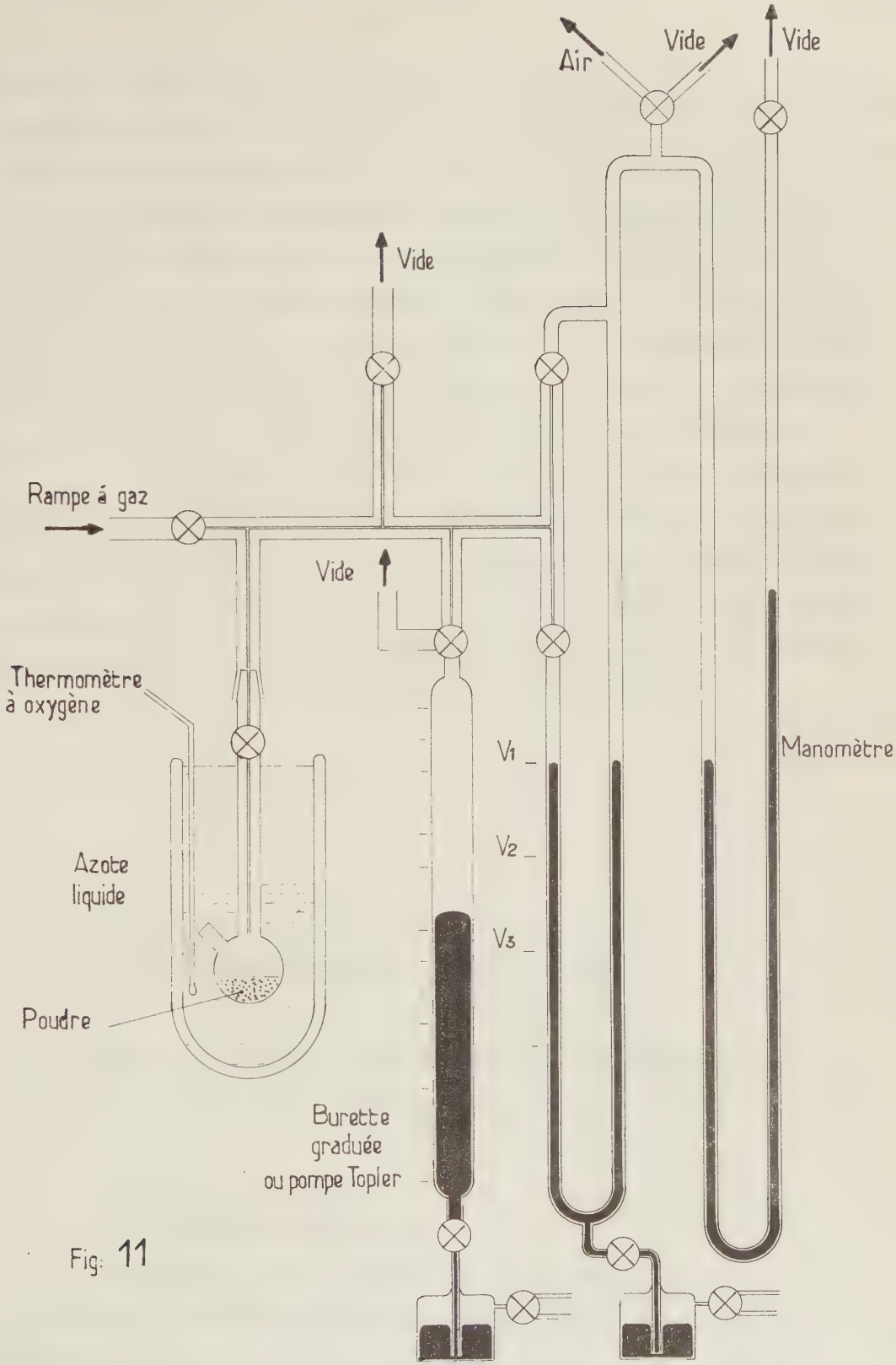


Fig: 11

APPAREIL DE MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES (B.E.T)

Connaissant le volume de l'ampoule vide, et la densité approximative du produit, il est cependant possible d'en donner une valeur très approchée. Après dégazage, l'ampoule est refroidie dans un bain d'azote liquide dont la température est mesurée au moyen d'un thermomètre à oxygène. On introduit alors peu à peu des quantités déterminées d'azote R, et mesure à chaque introduction, le volume V adsorbé, ainsi que la pression à l'équilibre P. On détermine ainsi, généralement, les quantités de gaz adsorbées pour trois pressions d'équilibre P, de façon que, si P_o est la pression saturante de l'azote à la température du bain, on ait $\frac{P}{P_o} \leqslant 0,3$ (saturation de la couche monomoléculaire). Si l'on porte $\frac{P}{V(P_o - P)}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_o}\right)$, on obtient une droite, dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume Vm correspondant à la saturation d'une couche monomoléculaire d'azote sur toute la surface de l'échantillon. Sachant qu'une molécule gramme d'azote est susceptible de recouvrir en une couche monomoléculaire 4,33 m^2, on en déduit la surface spécifique S, en m^2 par gramme, de l'échantillon.

2°) Etude des réactions avec le diborane.

Nous avons appliqué cette méthode en nous inspirant des travaux réalisés par C. NACCACHE (57) dans sa thèse.

a) Principe de la méthode.

Le diborane a pour propriété de s'hydrolyser au contact de l'eau avec formation d'acide borique, et dégagement d'hydrogène, suivant la réaction globale :

$$B_2H_6 + 6H_2O \rightleftharpoons 2B(OH)_3 + 6H_2$$

Si la réaction est totale, le rapport de l'hydrogène dégagé et du B_2H_6 hydrolysé, est égal à 6. En présence d'eau libre (liquide ou vapeur) ce rapport est égal à 6, dénotant une réaction complète.

SHAPIRO et WEISS, étudiant cette réaction non plus avec de l'eau libre mais avec de la glace à basse température, constatent que le rapport $\frac{H_2}{B_2H_6}$, décroît, et qu'il varie de 2 à 4 suivant la température à laquelle la réaction est faite. Ils en concluent que si la mobilité des molécules d'eau diminue, l'hydrolyse du diborane n'est plus complète.

A partir de ces observations, des essais ont été réalisés avec des solides contenant diverses sortes d'eau : eau adsorbée, eau de constitution moléculaire, eau hydroxylique; Il en ressort que :

- L'eau adsorbée donne un rapport $\frac{H_2}{B_2H_6}$ de 4 à 6 suivant la température ;
- L'eau de constitution moléculaire donne un rapport compris entre 2 et 3 ;
- L'eau hydroxylique, un rapport très peu différent de 1.

Afin d'expliciter ces résultats, nous extrayons le tableau suivant de la thèse de C. NACCACHE :

Composé		Rapport $\frac{H_2}{B_2H_6}$
$CuBr_2,4H_2O$	eau de constitution moléculaire	2,03
$MnCl_2,4H_2O$		2,05
$CoCl_2,6H_2O$		1,98
$NiCl_2,6H_2O$		2,05
$MgCl_2,6H_2O$		1,99
$Al(NO_3)_3,9H_2O$		1,96
$Co(NO_3)_2,6H_2O$		2,03
$CuSO_4,5H_2O$		2,00
$ZnSO_4,7H_2O$		2,04
Mica	eau de constitution hydroxylique	1,0
$Al(OH)_3$ hydrargillite		1,0
AlO.OH diaspore		1,02
FeO.OH gothite		1,07
$Mg(OH)_2$		0,99

b) Mise en oeuvre de la méthode.

Le diborane est préparé par action du trifluorure de bore BF_3, en solution éthérée, sur une solution éthérée également, d'hydrure de lithium et d'aluminium. Globalement la réaction s'écrit :

$$3LiAlH_4 + 4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3AlF_3 + 3LiF$$

Le diborane formé est chassé par un courant d'azote à travers une colonne de vigreux refroidie au moyen du mélange acétone-neige carbonique qui condense l'éther entraîné. Après traversée d'un piège de sécurité, refroidi également avec le même mélange réfrigérant, le diborane est condensé dans une série de pièges plongés dans l'azote liquide. On procède ensuite à une purification par distillation fractionnée à basse température et au stokage de B_2H_6 dans des ballons étanches.

Les mesures relatives à l'hydrolyse du diborane sont faites dans un appareil volumétrique classique identique à celui utilisé pour la mesure des surfaces spécifiques. La séparation de l'hydrogène formé et du diborane restant se fait par condensation de ce dernier dans l'azote liquide et pompage de l'hydrogène formé, dans un volume déterminé, au moyen d'une pompe Topler.

L'opération se fait par mesure à des temps déterminés, du rapport $\frac{H_2}{B_2H_6 \text{ hydrolysé}}$, puis élimination de l'hydrogène.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - ETUDE DES ETATS D'HYDRATATION DE L'ALUMINATE TETRACALCIQUE HYDRATE $4CaO,Al_2O_3,xH_2O$.

Introduction.

C'est par ce composé que nous avons abordé nos recherches sur les aluminates de calcium hydratés. Cependant, le but premier de celles-ci ne concernait pas l'étude des différents états d'hydratation, mais celle de la carbonatation des composés par réaction du CO_2 gazeux. En effet, lorsque nous avons abordé ce travail, il existait une querelle à propos de l'existence ou de la non-existence d'un aluminate tricalcique hydraté "hexagonal" (8). De nombreux auteurs prétendaient que cet aluminate n'était autre que le monocarboaluminate de formule : $3CaO,Al_2O_3,CaCO_3,xH_2O$.(Cette dernière thèse a récemment été confirmée par M.T. MOUNIER et R. RABOT (58).)

Depuis fort longtemps en effet, on s'était aperçu que les aluminates de calcium hydratés avaient une nette tendance à fixer le gaz carbonique atmosphérique, mais aucune étude systématique de ce phénomène n'avait été faite.

C'est pourquoi, il nous parut intéressant d'examiner la cinétique de la fixation de CO_2 sur les aluminates de calcium hydratés, en thermobalance.

Malheureusement, nous nous sommes vite aperçu que le problème n'était pas simple. En effet, si la vitesse de carbonatation des composés dépend de la température et de la pression de CO_2, elle dépend également d'une façon très étroite de l'hygrométrie. (Des essais préliminaires nous ont montré, par exemple, que le CO_2 sec n'avait aucune action sur le composé $4CaO,Al_2O_3,11H_2O$).

Or, le degré d'hydratation des composés dépend étroitement du degré hygrométrique. Les données de la littérature à ce propos sont cependant que fragmentaires. Nous avons vu par exemple, que ces dernières années, la plupart des auteurs s'étaient contentés d'observer une déshydratation de l'aluminate tétracalcique de $13H_2O$ à $11H_2O$, sous l'action d'agents desséchants divers, ce qui est assez restreint comme information.

Nous avons donc commencé par étudier, en isotherme, l'influence de la pression de vapeur d'eau sur l'hydratation de l'aluminate tétracalcique.

1°) Isothermes de réhydratation de composés $4CaO,Al_2O_3,xH_2O$.

Lorsqu'on introduit un échantillon d'aluminate tétracalcique dans la thermobalance et que l'on fait le vide, il se produit une déshydratation qui est plus ou moins importante et plus ou moins rapide suivant la température, le débit et la qualité du vide réalisé.

Dans une première série d'expériences, nous avons opéré avec un vide limite constant de 10^{-1} à 10^{-2} mm de mercure. Pour chaque

température, on obtient ainsi par pompage, divers niveaux d'hydratation stationnaires. A température constante et à partir de ces niveaux-limites de déshydratation, nous avons réhydraté progressivement notre composé en introduisant peu à peu des pressions croissantes de vapeur d'eau dans l'enceinte de réaction. Pour chaque pression, on attend qu'un équilibre stationnaire de la balance s'établisse et l'on note alors le niveau d'hydratation atteint, en fonction de la pression à l'équilibre. Nous avons ainsi tracé tout un réseau d'isothermes représenté par la figure 12, les différents isothermes correspondant aux températures de 25, 30, 35, 40, 50 et 60°C. La reproductibilité de ces courbes a été contrôlée par des essais sur différents échantillons.

Remarques :

a) Nous avons opéré avec une quantité très faible de produit : 50 mg environ. Dans ces conditions, au-dessous de 40°C, les équilibres pour chaque pression sont atteints très rapidement (de quelques minutes à une heure environ). Au-delà, la réhydratation est plus lente. On constate également que, jusqu'à 40°C environ, les courbes sont très identiques d'allure et doivent par conséquent traduire un même phénomène, tandis qu'au-delà il y a probablement superposition de deux réactions. En effet, pour les isothermes réalisées à 50°C et 60°C par exemple, la réversibilité des réactions n'est plus totale. Il y a donc eu par déshydratation à ces températures, une évolution probable de la structure vers une forme non réversible. Nous nous sommes donc d'abord attachés, à l'étude des isothermes réalisées à des températures inférieures à 40°C.

b) Pour une température donnée θ (inférieure à 40°C) chaque niveau d'hydratation, stoechiométrique ou non semble constituer, pour la

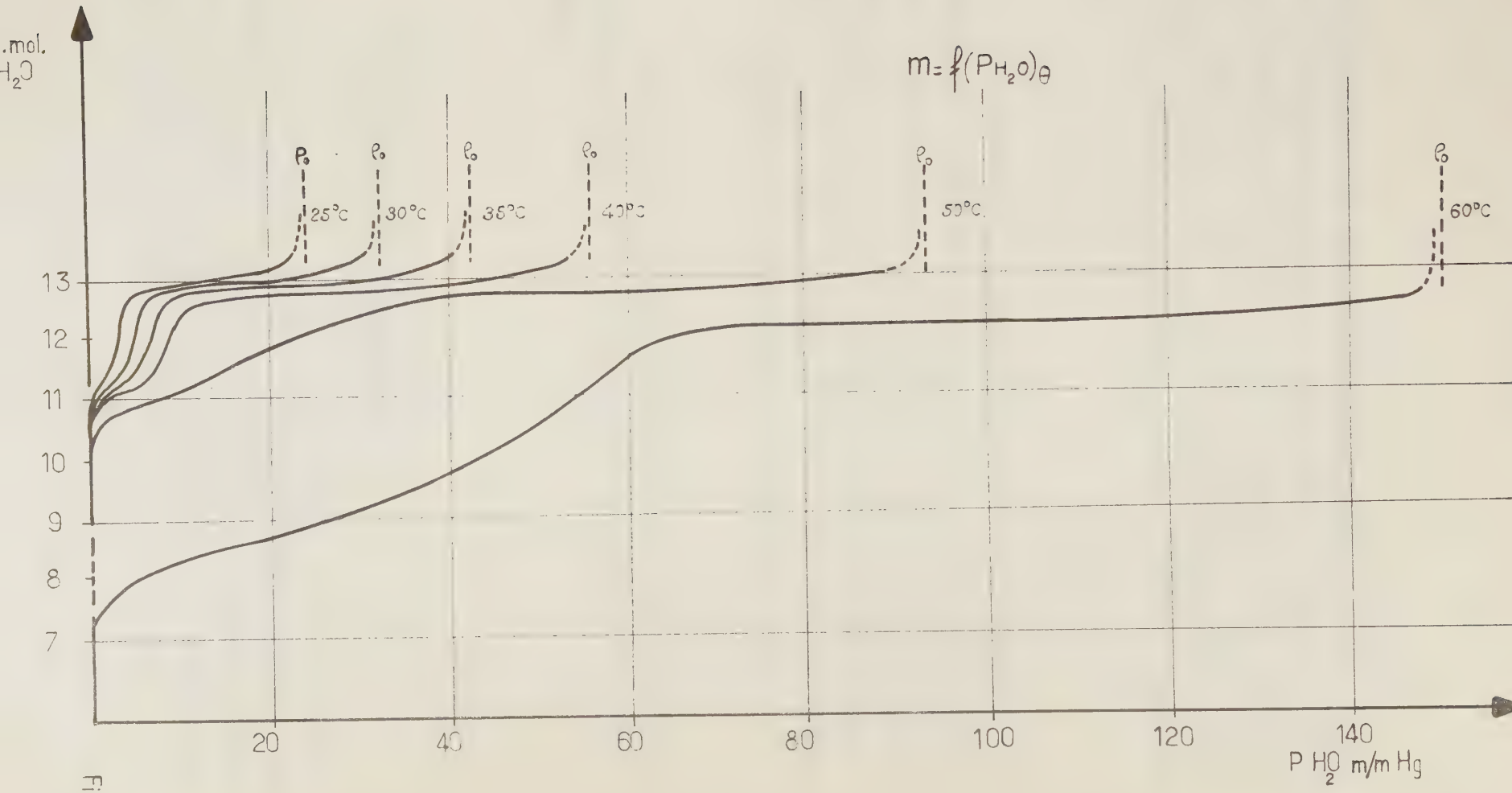

m = f(P H2O)θ
.mol.
H2O
13
12
11
10
9
8
7
P0
25°C
30°C
35°C
40°C
50°C
60°C
20
40
60
80
100
120
140
P H2O m/m Hg

Fig: 1

pression P_{H_2O} qui le détermine, un état d'équilibre stable. En effet, si à la température Θ maintenue constante, on abaisse légèrement P_{H_2O}, le composé se déshydrate légèrement, puis si l'on rétablit P_{H_2O}, il revient sensiblement à son niveau d'hydratation initial. De même, si à partir de ce même état initial, on augmente légèrement P_{H_2O}, il se produit une légère hydratation et si l'on rétablit la pression initiale, il y a retour au niveau d'hydratation d'origine.

c) Au-dessus de la température ambiante, il est connu que, sous forte hygrométrie, il se produit une évolution des aluminates dits "hexagonaux" vers l'aluminate cubique. Nous avons donc limité, autant que possible, nos investigations dans le domaine correspondant aux températures élevées, et fortes hygrométries. Au-dessous de 40°C, nous n'avons constaté aucune transformation, dans le temps nécessaire au tracé de nos isothermes, d'autant plus que les réactions d'hydratation dans ce domaine sont rapides.

Ces phénomènes d'évolution des aluminates à température élevée en atmosphère très humide, sont actuellement étudiés au laboratoire, par B. MONNERET.

2°) Isotherme de déshydratation.

A l'inverse des expériences précédentes, nous avons abaissé progressivement la pression de vapeur d'eau, à partir de la pression saturante. (manipulation effectuée à la suite d'un essai du type précédent). La figure 13 représente par exemple la courbe obtenue à 20°C dans ces conditions, ainsi que celle obtenue par hydratation, à cette même température.

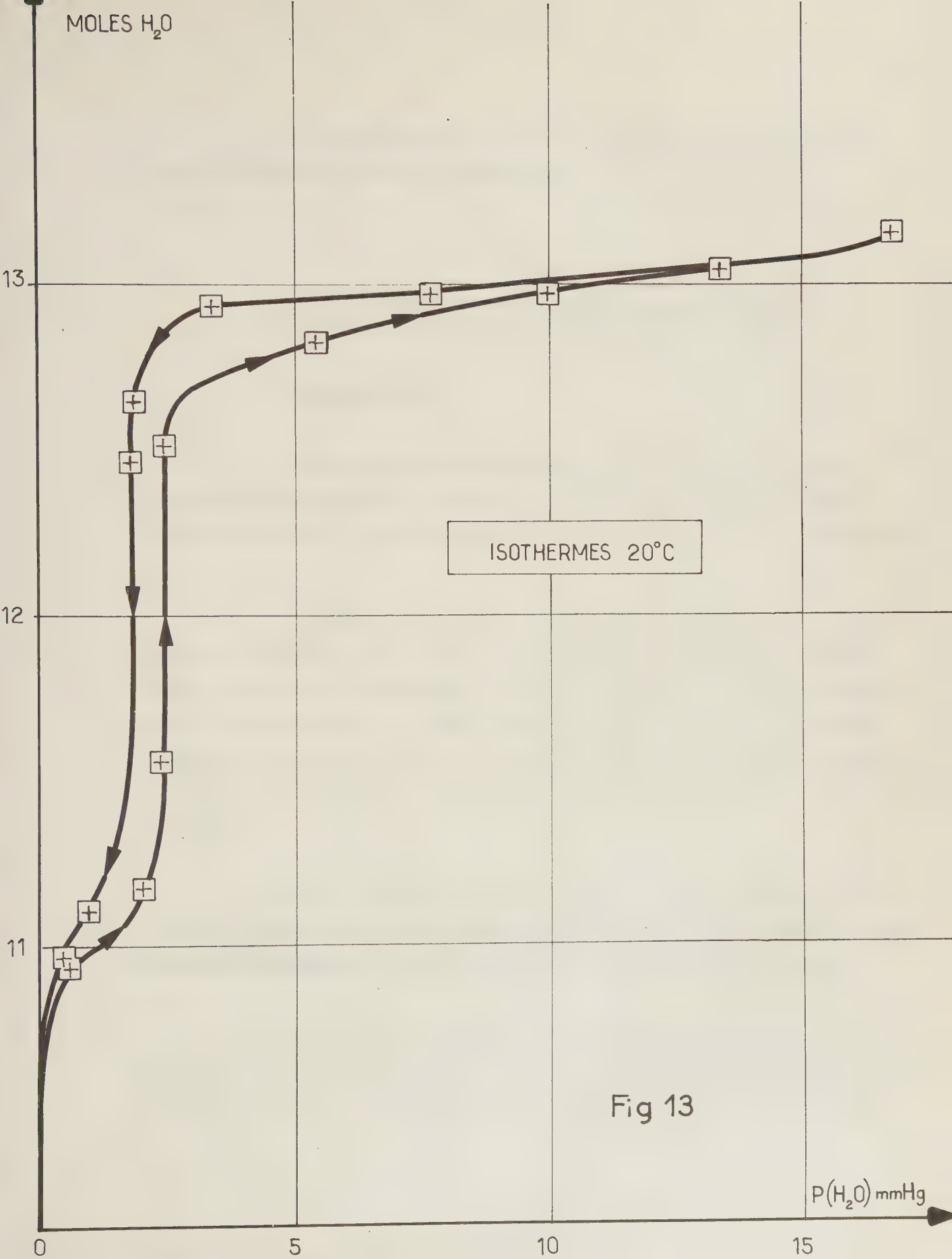


Fig 13

On constate qu'il n'y a pas superposition exacte des deux courbes d'hydratation et de déshydratation.

Essais d'interprétation de ces premiers résultats.

1ère hypothèse :

L'allure générale des courbes obtenues, nous suggéra tout d'abord l'hypothèse, suivant laquelle l'eau de l'aluminate tétracalcique (du moins pour les niveaux d'hydratation élevés) serait de l'eau adsorbée.

En effet, les courbes représentées par la figure 12 rappelaient les courbes du type IV de la classification de BRUNAÜER, EMMET et TELLER, relatives à l'adsorption. Ce type particulier de courbes correspondant à l'adsorption par les corps poreux, présente en général un phénomène d'hystérèse , c'est-à-dire qu'il n'y a pas superposition exacte des courbes de désorption et d'adsorption isothermes, particularité observée également sur nos courbes.

Mais le principal argument en faveur de cette hypothèse était l'existence d'une suite continue de niveaux d'hydratation apparemment stables et ne correspondant pas à des niveaux d'hydratation stœchiométriques.

De plus, dans la littérature, un certain nombre d'auteurs parlent du caractère" zéolitique marqué" des aluminates de calcium hydratés (8) (36). L'étude de la déshydratation aux rayons X montrait bien un léger

déplacement de la première raie principale, de 8,2 Å (α) et 7,9 Å (β), jusqu'à 7,4 Å, mais ce déplacement correspondait, somme toute, à une variation d'équidistances $\leqslant$ 10 %.

En interprétant donc, dans une hypothèse d'adsorption de l'eau, la partie de nos courbes antérieure au premier point d'inflexion (ce qui correspond dans la théorie de B.E.T., à la saturation d'une couche mononoléculaire d'adsorbat sur toute la surface de l'échantillon), nous étions amenés à considérer pour notre composé, des surfaces spécifiques de plusieurs centaine de m^2/g et d'autant plus grandes, que la déshydratation était plus poussée.

D'autre part, de rapides essais nous montrèrent qu'il était possible de remplacer l'eau par l'alcool méthylique et vers - 30°C : 2 molécules d'ammoniac pouvaient se substituer à 2 molécules d'eau (sous une pression cependant assez élevée d'NH_3). Enfin, sous un vide très poussé, notre produit fixait la vapeur de mercure donnant progressivement un produit de teinte grisâtre.

Par contre, il était impossible de remplacer l'eau par des gaz non polaires comme l'argon et l'azote. (Des mesures de surfaces spécifiques par adsprption d'N_2 nous donnaient toujours des surfaces inférieures à 1 m^2/g, quel que fut le degré de déshydratation préalable).

L'ensemble de ces faits n'était pas cependant incompatible avec une structure feuilletée ou en couches proposée par de nombreux auteurs pour cet aluminate (voir page 22). Dans une telle structure, en effet, il est possible que l'azote et l'argon ne puissent pénétrer entre les feuillets

cette position n'étant accessible, qu'à des vapeurs à caractère polaire comme l'eau, l'alcool méthylique, et l'ammoniac par exemple.

2ème hypothèse :

Cependant, il nous a toujours paru remarquable que les deux points d'inflexion de nos courbes correspondent respectivement, et en première approximation, aux niveaux d'hydratation stœchiométriques 13 et $11H_2O$ et que d'autre part, la direction de la portion de courbe comprise entre ces deux niveaux, tende peu à peu vers la verticalité à mesure que la température de l'isotherme est plus basse. C'est le cas par exemple à 20°C (figure 13) : A cette température, on n'aurait donc plus de réactions continues mais à une pression donnée, passage brutal de 13 à $11H_2O$, et inversement ; on aurait donc la réaction :

$$4CaO,Al_2O_3,13H_2O \rightleftharpoons 4CaO,Al_2O_3,11H_2O + 2H_2O$$

Le phénomène d'hystérèse d'une part, et le fait que l'on obtient par deux paliers parfaitement marqués à 13 et $11H_2O$, pourrait s'expliquer par l'existence d'un domaine de métastabilité des réactions, au voisinage de l'équilibre.

Conclusion : A ce stade de nos investigations, nos deux hypothèses paraissent complémentaires. Les phénomènes, qui ne s'expliquent pas par l'une, s'expliquent par l'autre. Il est encore prématuré toutefois de faire un choix entre ces deux types d'interprétation.

3°) Montées de température - Isobares.

Un supplément d'information se révèlant nécessaire, nous avons essayé de recouper nos résultats précédents, par la technique que nous avons mise au point, des montées linéaires de température à pression constante de vapeur d'eau.

Notre premier essai réalisé à la vitesse de montée de température de 11 °C/heure et sous la pression constante de vapeur d'eau de 4,6 mm de Hg, se traduisit par la courbe représentée par la figure 14 . Sur le même diagramme, nous avons représenté la courbe obtenue par BUTTLER (25) en montée de température infiniment lente et sous la pression de vapeur d'eau de 6 mm de Hg. On constate que les deux courbes sont identiques d'allure et mettent en évidence deux "semi-paliers" vers $11H_2O$ et $13H_2O$ respectivement. Les paliers obtenus par BUTTLER étant plus marqués que les nôtres, nous avons réalisé un autre essai à la vitesse de montée de température de 0,6°C/heure (soit 1/10 de degré toutes les 10 minutes). La courbe obtenue (figure 15) présente des paliers plus nets, mais traduit un résultat identique.

La concordance qualitative de nos résultats avec ceux de BUTTLER, nous fit alors pencher en faveur de notre deuxième hypothèse. Supposant donc celle-ci exacte, nous avons tenté d'appliquer notre méthode de déshydratation compensée (page 60), à la détermination de la courbe d'équilibre entre les deux "phases " à 13 et $11H_2O$. Le résultat fut une courbe du type ci-dessous :

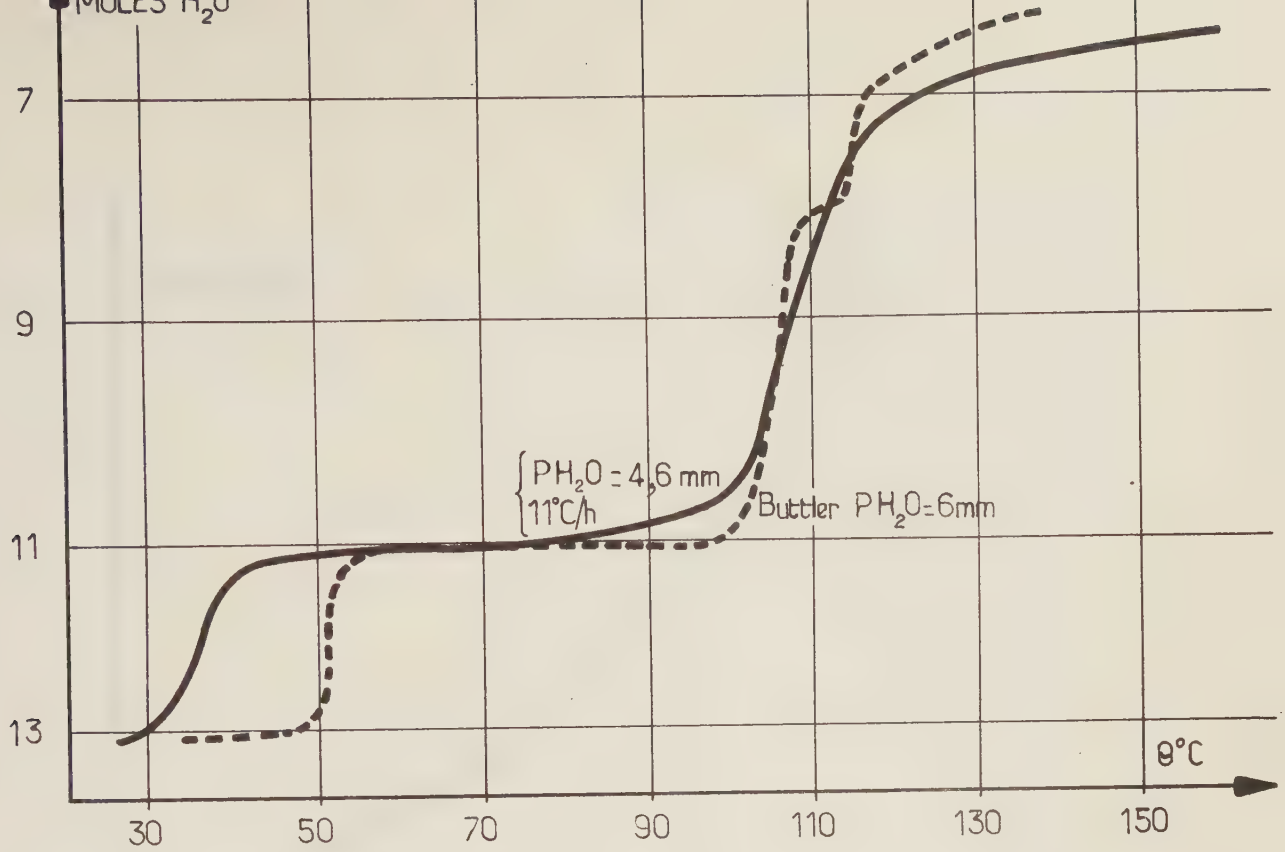

MOLES H_2O
7
9
11
13
$PH_2O = 4,6$ mm
11°C/h
Buttler $PH_2O = 6$mm
θ°C
30
50
70
90
110
130
150

Fig 14

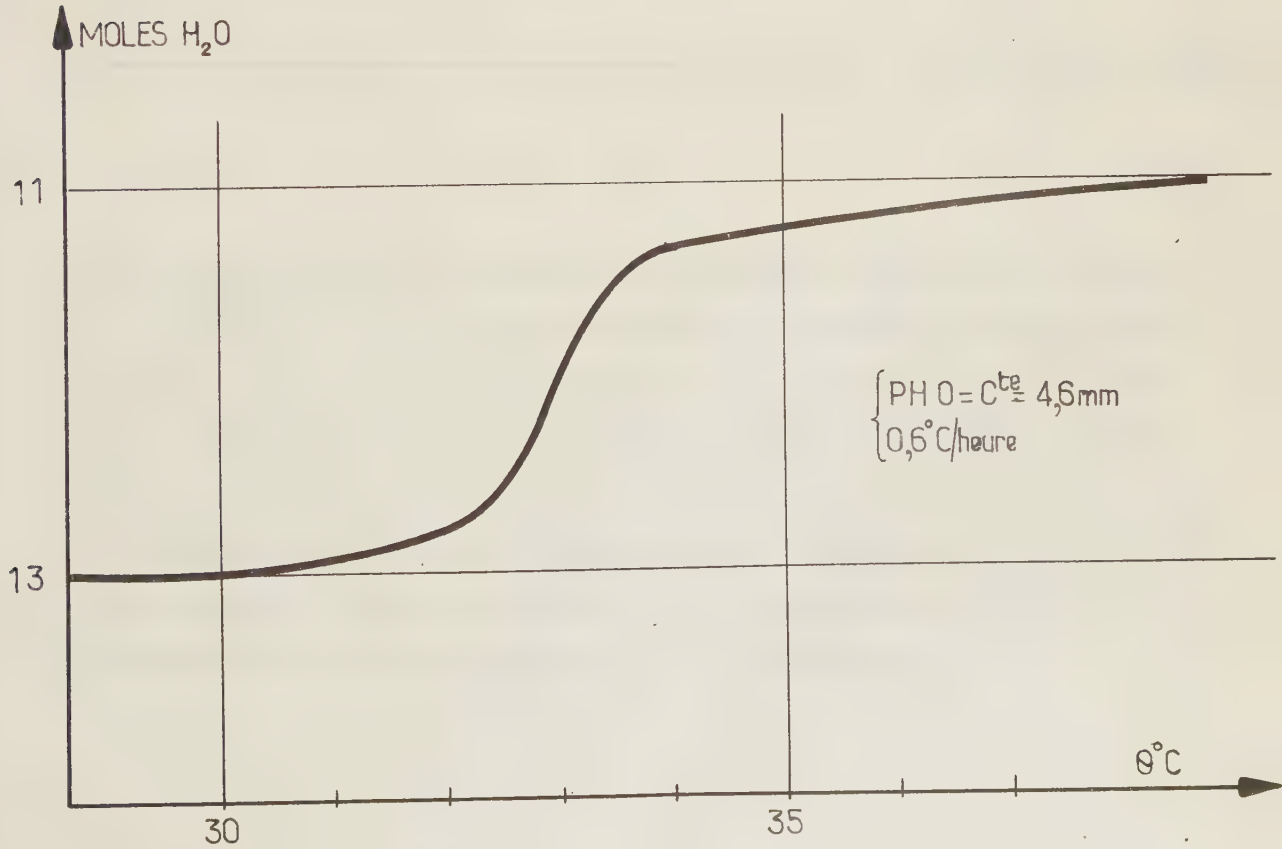
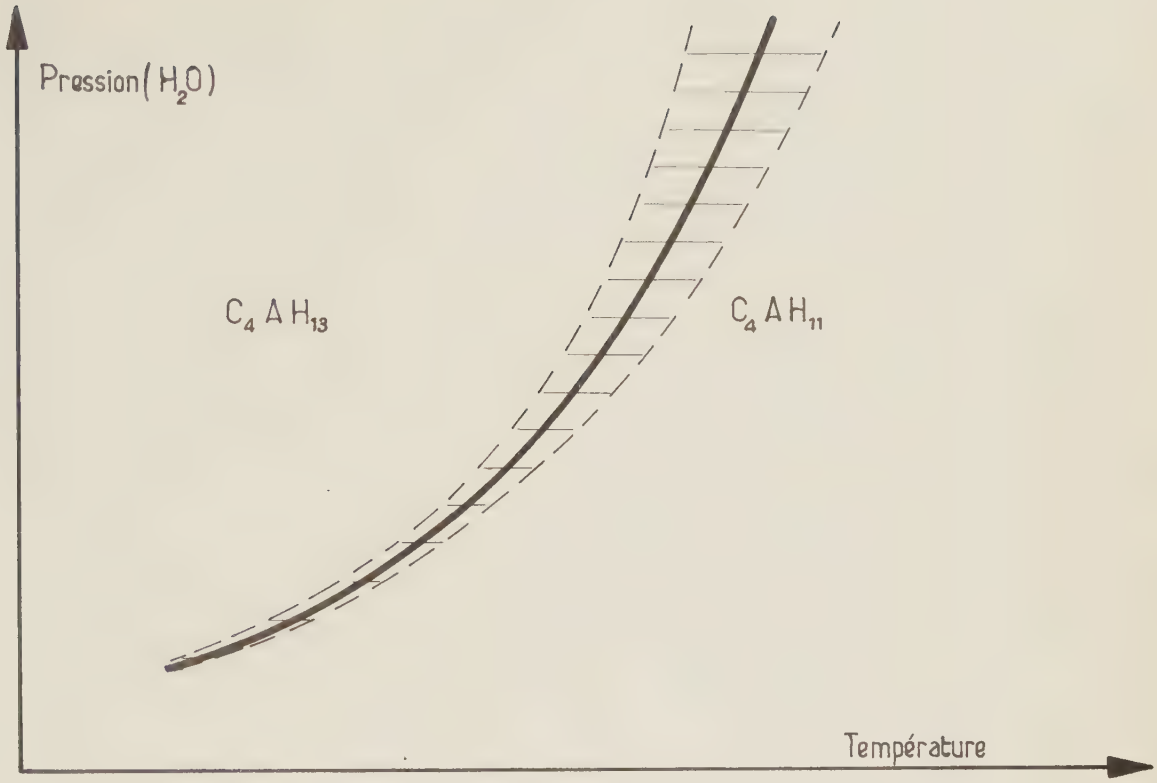

MOLES H_2O
11
13
$PH_2O = C^{te} = 4,6$mm
0,6°C/heure
θ°C
30
35

Fig 15



encadrée par deux zones de métastabilité de plus en plus larges, à mesure que la pression et la température étaient plus élevées. Finalement, il se confirmait que la métastabilité apparente de la réaction allait véritablement en augmentant dans le sens indiqué ci-dessus, particularité qui concordait parfaitement avec l'allure de nos isothermes (figure 12), mais qui s'accordait fort mal, en revanche, avec notre deuxième hypothèse, étant donné qu'habituellement le domaine de métastabilité entourant la courbe d'équilibre d'un système binaire univariant va en s'élargissant vers les températures les plus basses et non pas comme ici vers les plus hautes.

Pour étudier ce phénomène, nous avons réalisé une autre montée linéaire de température à la vitesse de 0,5°C/heure et sous la pression maintenue constante de 20 mm de vapeur d'eau. La courbe obtenue est représentée par la figure (16). Cette expérience mit en évidence pour la première fois, un deuxième palier à $12H_2O$ jusqu'alors insoupçonné.

L'existence de ce palier intermédiaire à $12H_2O$ se confirme dans de nombreuses expériences parfaitement reproductibles (figure 16).

Notre première hypothèse s'en trouvait du même coup ébranlée : il était difficile, d'expliquer désormais par adsorption l'existence de trois paliers successifs, justement situés aux niveaux d'hydratation stœchiométriques 13, 12 et $11H_2O$.

A l'aide de quelques montées linéaires de température à la vitesse de 0,5°C/heure, dont celles représentées par la figure 16 , nous avons déterminé, approximativement d'abord, les limites d'existence en déshydratation-isobare, des composés à $13H_2O$ et à $12H_2O$. Les courbes obtenues sont représentées en pointillé sur la figure 16. Ces courbes vont en se rapprochant vers les basses températures, et s'intégrent parfaitement dans le domaine de "métastabilité" de forme peu orthodoxe représentée page 81 .

A la suite de cette découverte, il nous parut de plus en plus séduisant de relier l'existence des deux hydrates à $13H_2O$ et $12H_2O$ à l'existence des deux formes α et β donné par la littérature (voir page 7); "formes dont la distribution en proportions relatives, dans les mélanges, ne s'explique que par le hasard" (ROBERTS).

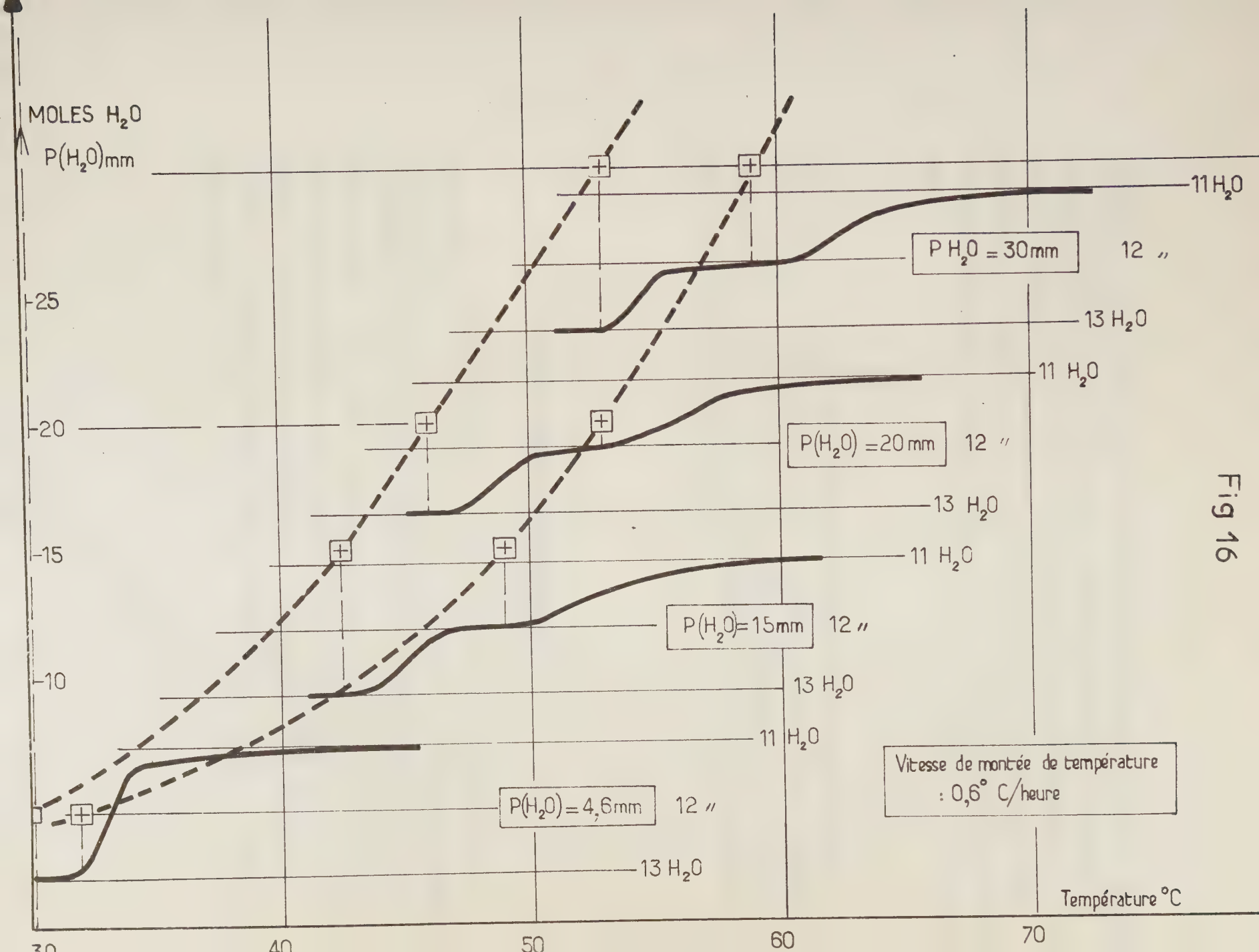

MOLES H_2O
$P(H_2O)$mm
25
20
15
10
30
40
50
60
70
Température °C
11 H_2O
$P\,H_2O$ = 30mm
12 "
13 H_2O
11 H_2O
$P(H_2O)$ = 20 mm
12 "
13 H_2O
11 H_2O
$P(H_2O)$= 15mm
12 "
13 H_2O
11 H_2O
$P(H_2O)$ = 4,6mm
12 "
13 H_2O
Vitesse de montée de température
: 0,6° C/heure

Fig 16

Remarque : Si l'on retient notre deuxième hypothèse, selon laquelle il existe des hydrates définis, il reste encore à démontrer d'une part, l'identité de ces hydrates avec des structures cristallines différentes (peut-être α et β) et par conséquent avec des spectres différents, et à expliquer d'autre part, l'apparence de stabilité des composés à niveaux d'hydratation non stœchiométriques. Notre étude radiocristallographique va nous permettre de franchir ce pas.

(En fait, quand nous avons vu que notre deuxième hypothèse avait des chances d'être exacte, nous avons mené de front l'étude radiocristallographique et la détermination des courbes d'équilibres (voir page 96). Cependant, par soucis de logique, nous exposerons d'abord, les résultats de notre étude radiocristallographique).

4°) Etude radiocristallographique.

L'examen des courbes "limite d'existence" des trois degrés d'hydratation 13, 12 et $11H_2O$ montre qu'à la température ambiante, le domaine correspondant à la stabilité de l'hydrate $12H_2O$ est très étroit (voir page 98). Or, ROBERTS (20) signale, par exemple, que, partant d'un mélange des deux formes α et β, (raies de diffraction principales à 8,2 Å et 7,9 Å respectivement) correspondant, selon lui, à deux formes polymorphes de l'hydrate à $13H_2O$, il obtient par déshydratation à la température ambiante sur $CaCl_2$ ou NaOH en pastilles un hydrate à $11H_2O$ caractérisé par une raie de diffraction principale à 7,4 Å.

En supposant exacte notre hypothèse relative à l'identification des formes α et β aux hydrates à 13 et $12H_2O$ respectivement, l'examen de nos courbes (voir page 98) montre aisément que ROBERTS pouvait difficilement avec des agents désséchants puissants comme $CaCl_2$, observer la forme intermédiaire à $12H_2O$. En effet, le domaine d'existence du composé à $12H_2O$ est si réduit à la température ambiante que l'on passe très facilement, sans constater de stade intermédiaire de $13H_2O$ à $11H_2O$. Il n'est donc pas étonnant que l'auteur qui a peut être cerné le problème des phases α et β de plus près, n'ait pu rien observer.

Pourtant lors des préparations on obtient toujours un mélange des deux variétés α et β en proportions diverses, particularité qui va de pair avec le fait que si l'on détermine la teneur en eau de ces mélanges on constate que celle-ci varie le plus souvent de $12,5H_2O$ à $13,5H_2O$.

Dans le but de vérifier d'une manière précise s'il n'y avait pas de corrélation entre ces deux faits, nous avons soigneusement préparé en thermobalance à la température ambiante selon la méthode décrite (dégazage de la poudre refroidie vers - 50°C,puis hydratation ou déshydratation en établissant une pression de vapeur d'eau déterminée), une série de composés à teneur en eau rigoureusement stoechiométrique. Puis en collaboration avec B. MONNERET, nous les avons analysés aux rayons X en prenant toutes les précautions contre l'évolution (par déshydratation ou hydratation) et la carbonatation des composés (voir page65).

Les résultats de cette première série d'expériences,ont été assez peu probants dans le sens de notre hypothèse, parce que nous avions omis de laisser vieillir les composés stoechiométriques ainsi préparés. Ils nous

ont cependant permis d'éclaircir les processus des réactions, lesquelles semblent procéder en deux temps, comme nous le verrons plus loin. Examinons d'abord ces premiers résultats.

a) Examen immédiat des composés à teneur en eau stoechiométrique.

Notre composé de départ répondait à la formule 3,97CaO-1,00 Al_2O_3 - 12,6H_2O et présentait un spectre caractérisé par les raies principales à 7,92 Å et 3,96 Å, dénotant une prédominance de la forme β .

Nous avons préparé successivement à partir de cet échantillon, les composés à 13,5H_2O, 13H_2O, 12H_2O, 11H_2O et 7H_2O à la température ambiante en établissant dans la balance, des pressions de vapeur d'eau correspondant aux domaines d'existences respectifs de ces composés (voir page 38, fig. 23).

Les examens radiocristallographiques ont été réalisés simplement quelques heures après, à 23°C environ, sous des degrés hygrométriques de 80 %, 50 %, 11 %, 7 % et 0 %, créés au moyen de solutions d'acide sulfurique de concentrations données, et au moyen de P_2O_5 pour l'atmosphère sèche.

Les résultats ont été les suivants :

1 - Les spectres des composés à 13H_2O et 13,5H_2O étaient sensiblement identiques et présentaient deux raies principales à 7,92 Å et 3,96 Å comme le spectre du composé de départ. Un seul changement important était à noter, voire l'apparition d'un anneau assez intense entre ces deux

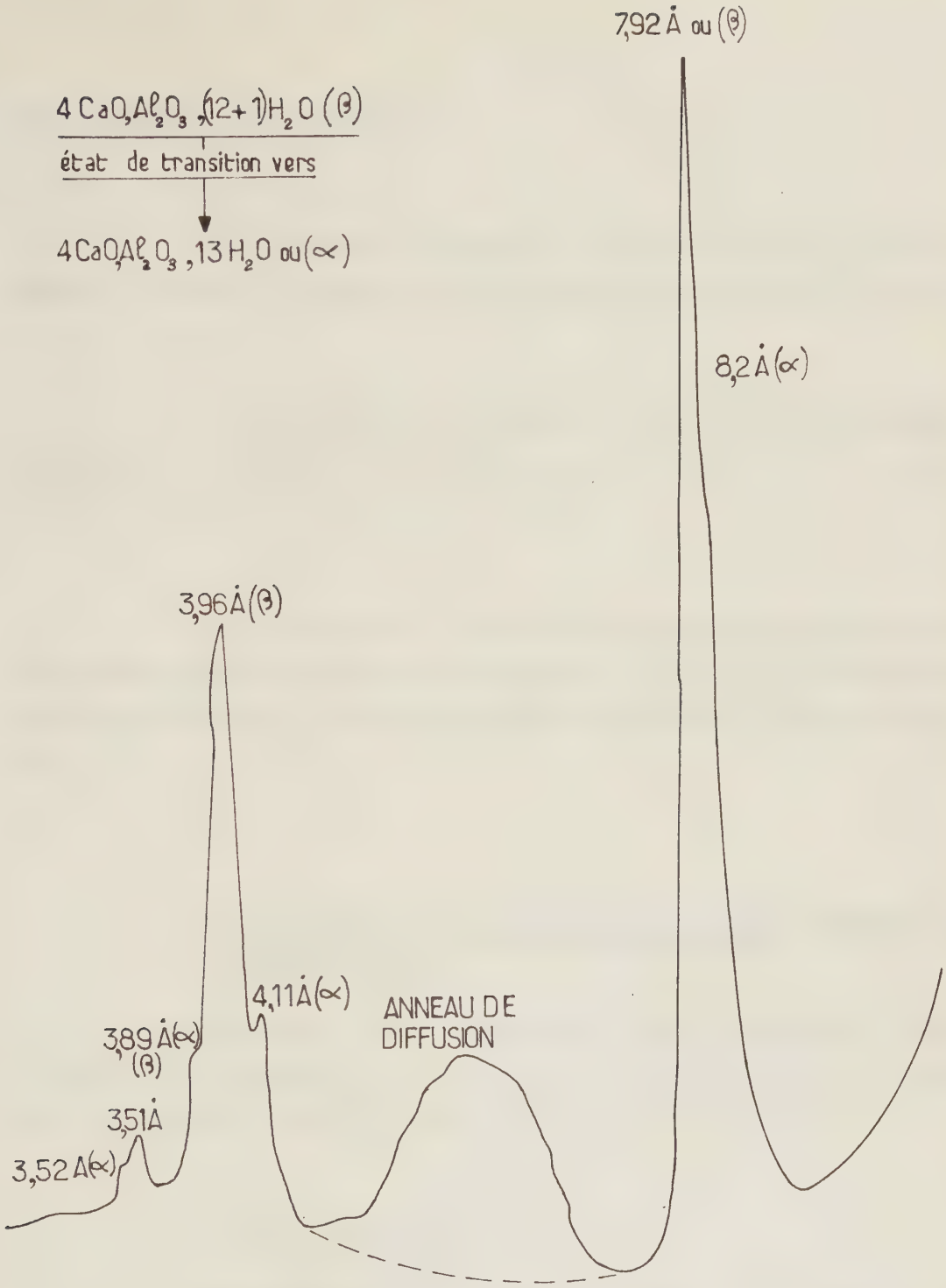

7,92 Å ou (β)
4 CaO,Al2O3 ,(12+1)H2O (β)
état de transition vers
4CaO,Al2O3 ,13 H2O ou(α)
8,2 Å(α)
3,96 Å(β)
4,11 Å(α)
ANNEAU DE DIFFUSION
3,89 Å(α) (β)
3,51 Å
3,52 A(α)

Fig 17

raies principales (figure 17).

2 - Le spectre du composé à $12H_2O$ était très identique au spectre du composé de départ .(Equidistances principales à 7,92 Å et 3,96 Å.)

3 - Les spectres des composés à $11H_2O$ et $7H_2O$ sensiblement identiques ,présentaient des raies principales à 7,4 Å, 3,90 Å , et 3,70 Å en accord avec les données de la littérature.

En conclusion, si l'on retrouvait dans ces résultats ce qui était généralement admis pour les composés à $11H_2O$ et $7H_2O$, il était difficile de conclure en ce qui concernait notre hypothèse au sujet des formes α et β .

b) Examens des composés à teneur en eau stœchiométrique après vieillissement.

Dans cette série d'expériences, nous avons laissé vieillir les composés stœchiométriques, préparés comme précédemment, dans des enceintes à atmosphères contrôlées Les résultats ont été tout différents :

1°) Composés à $13H_2O$ et $13,5H_2O$ ≃

Ces composés ont été préparés à partir d'un échantillon contenant également $12,6H_2O$ au départ et présentant le spectre du composé β prédominant (7,92 Å).

Les composés préparés ont été conservés en dessicateurs sous des atmosphères à 80 % et 50 % d'humidité relative. En analysant aux rayons X ces échantillons après différents temps de vieillissement, nous avons constaté l'évolution progressive du spectre présentant les raies principales à 7,92 Å et 3,96 Å vers un autre spectre présentant les raies principales à 8,2 Å, 4,11 Å et 3,89 Å (raies caractéristiques, selon les données récentes de la littérature, de la variété α), en même temps que la disparition très rapide de l'anneau précédemment observé.

Les figures (18)et (19) traduisent l'évolution progressive des deux premiers groupes de raies au cours de cette transformation.

Nous avons observé, pour les composés à $13H_2O$ et $13,5H_2O$, un stade final identique, mais une évolution plus rapide pour le composé à $13,5\ H_2O$.

De même, l'évolution en présence de la vapeur d'eau est plus rapide qu'en présence simplement d'air humide. Cet état de fait peut d'ailleurs expliquer que beaucoup d'auteurs aient relevé la présence simultanée des deux variétés, même dans des composés à $13H_2O$, d'où les confusions existant dans la littérature à ce sujet.

En maintenant pendant quinze jours à la température ambiante un composé à $13H_2O$ en contact avec la seule vapeur d'eau, sous une pression telle que le degré hygrométrique soit de 50 % environ, nous avons pu obtenir la disparition totale des raies à 7,92 Å et 3,96 Å. Le spectre obtenu dans ces conditions, représenté par la figure 20 et le tableau V, peut donc être assimilé au spectre du composé à $13H_2O$ et comme il est identique au spectre du composé α proposé par la littérature, on peut en conclure qu'il y a

Evolution des raies à 7,92 A(β) et 8,2 A(α) sous un degré hygr. de 50%

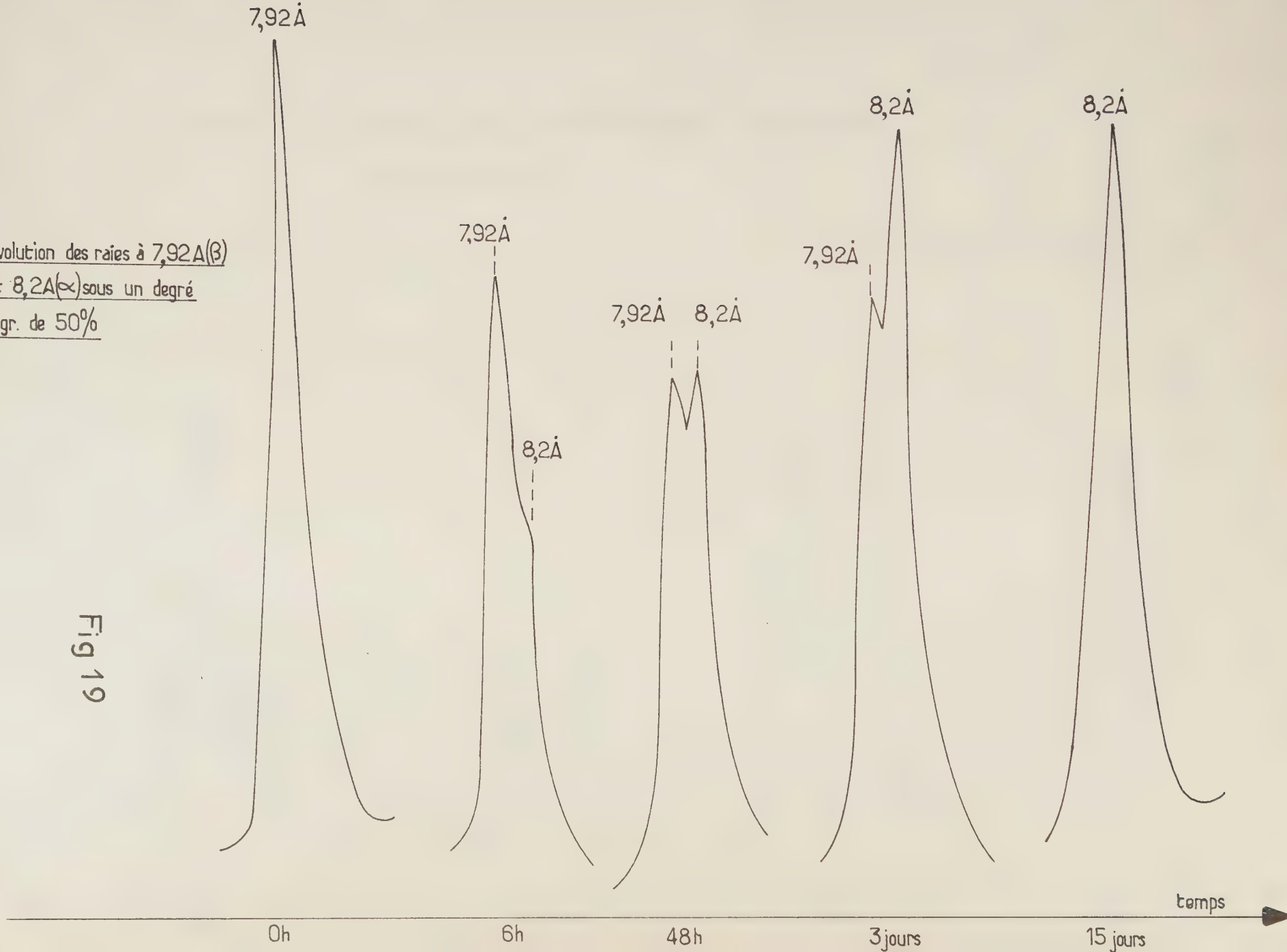
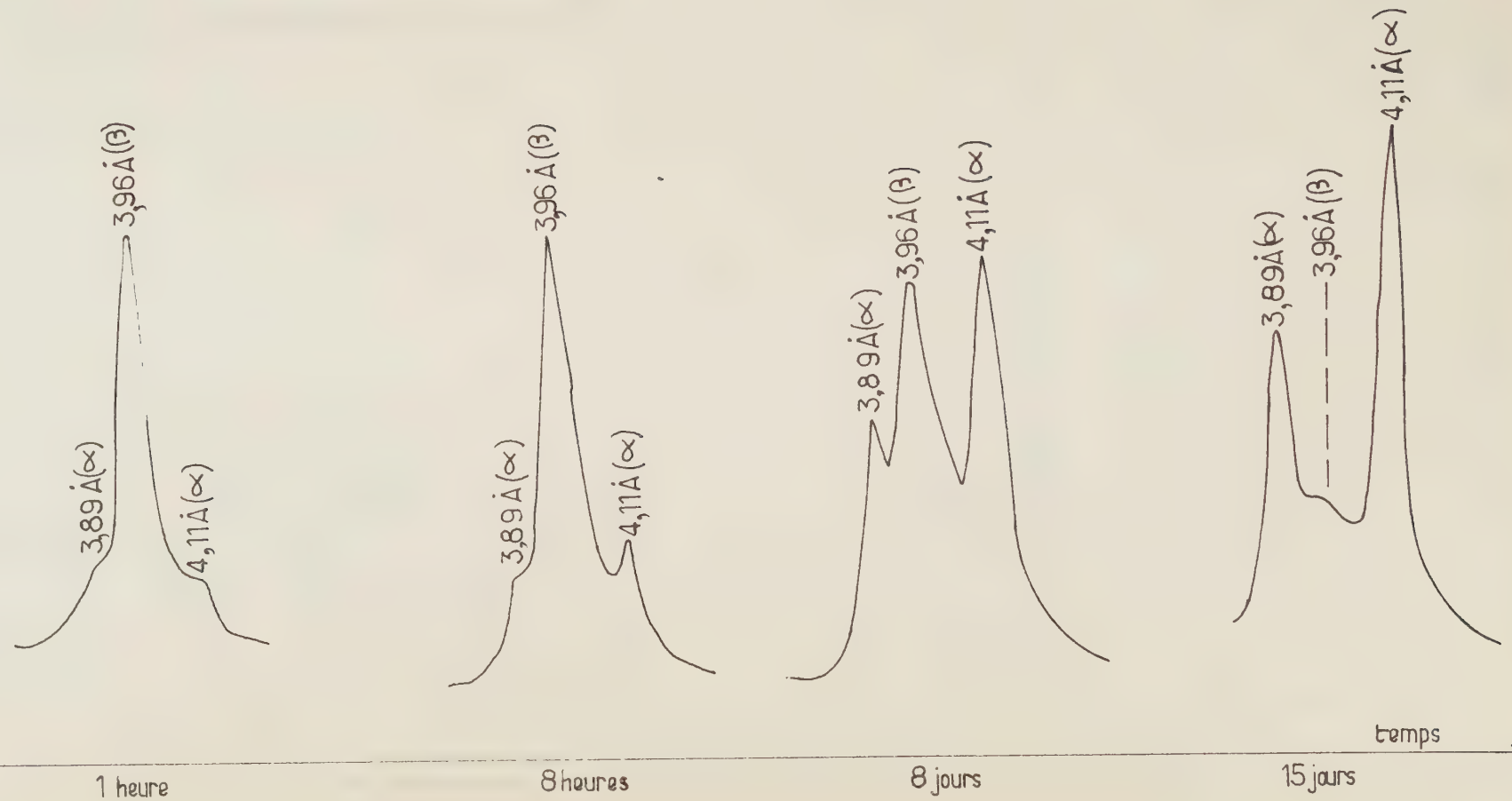


Fig 19

Fig 18

EVOLUTION DE $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ PAR VIELLISSEMENT (DEG.HYGR 50%)

(2ème groupe de raies)



identité entre le composé $4CaO.Al_2O_3,13H_2O$ et la variété α .

De plus, comme les spectres des composés à $(13 + x)H_2O$ lui sont identiques, l'eau correspondant aux degrés d'hydratation supérieurs à $13H_2O$ peut être considérée comme de l'eau adsorbée ou zéolitique.

Spectre Debye-Scherrer de $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ ou (α)	
d Å	I
8,22	F
4,63	tf
4,11	F
3,89	m
3,52	tf
2,88	m
2,73	m
2,63	f
2,56	f
2,45	m
2,36	m
2,31	f
2,22	m
2,05	m
1,985	m
1,94	f

F : forte m : moyenne f : faible tf : très faible

TABLEAU VI

Remarques :

a) En maintenant le composé (α ,$13H_2O$) sous une atmosphère sèche, on peut constater la réaction inverse de l'évolution précédemment observée, c'est-à-dire de la transformation en une phase présentant des raies principales à 7,92 Å et 3,96 Å, puis en une autre présentant des raies principales à 7,4 Å et 3,70 Å.

Le phénomène d'évolution vers la forme α que nous avons observé était donc un phénomène réversible lié à l'hydratation et non la simple conséquence d'un vieillissement irréversible.

b) Toutes les précautions ayant été prises contre le CO_2, il ne peut non plus s'agir d'une carbonatation.

2°) Composés à $12H_2O$.

Nous avons effectué la préparation de ces composés, d'une part, à partir d'un échantillon à forte prédominance β comme précédemment, et d'autre part à partir d'un composé α préparé comme dans le paragraphe précédent. Le résultat final après vieillissement, s'est révélé identique dans les deux cas.

La technique d'obtention a été la même : préparation en thermobalance, puis conservation en dessicateur sous un degré hygrométrique de 11 % environ.

En partant du composé α nous avons constaté la réaction inverse de l'évolution précédente, mais plus rapide jusqu'à un certain stade. Cependant, nous avons difficilement obtenu la disparition totale des raies à 4,11 Å et 3,89 Å qui subsistent toujours après 20 jours de conservation dans les conditions ci-dessus indiquées, mais vont cependant en s'atténuant (figure 21).

Pour établir le spectre du composé pur à $12H_2O$, nous avons donc dû extrapoler en jouant sur les variations d'intensité (diminution progressive d'une raie conjointement à la croissance d'une autre raie).

Le tableau VII donne les différentes raies de ce composé à $12H_2O$. (Nous avons pu établir avec certitude l'appartenance à ce composé des raies à 7,92 Å, 4,48 Å, 3,96 Å et 3,61 Å ; les autres raies sont données sous toute réserve).

Toutes les précautions ayant été prises contre la carbonatation, et le passage $\alpha \longrightarrow \beta$ étant réversible, on peut cependant d'après ces résultats conclure à l'identité de la variété β avec le composé $4CaO.Al_2O_3, 12H_2O$.

Premières raies du spectre du composé $4CaO, Al_2O_3, 12H_2O$
après 15 jours de vieillissement à 23°c environ
sous une pression de vapeur d'eau de 2,60mm.

Fig 21

Voir aussi figure 2I

Spectre DEBYE-SCHERRER de $4CaO,Al_2O_3,12\ H_2O$ ou (β)	
d Å	I
7,92	F
4,48	tf
3,96	F
3,61	tf
3,875	m
2,79	f
2,69	f
2,62	f
2,466	m
2,375	f
2,30	f
2,225	m
2,17	f
2,11	f
2,05	m
1,979	m
1,94	f

TABLEAU VII

3°) Composés à $11H_2O$ et $7H_2O$.

Nous avons d'abord pensé, en accord avec nos résultats du chapitre précédent (page 86) que ces deux composés possédaient un spectre identique. Ce spectre présentait un deuxième groupe de raies à 3,90 Å, 3,79 Å et 3,70 Å. C'est l'existence de la raie à 3,79 Å tantôt plus forte tantôt plus faible que la raie à 3,70 Å qui nous a mis sur la voie de l'existence d'un composé intermédiaire entre le composé β et le composé à $7H_2O$.

Dans le spectre composé à $7H_2O$, cette raie à 3,79 Å n'existe plus après quelques temps de conservation du produit sur P_2O_5.

Au contraire, elle constitue quelquefois, la raie la plus forte pour les composés préparés et conservés à la température ambiante, sous 1,5 mm de pression d'eau, c'est-à-dire dans des conditions telles que le système se trouve tout au début du domaine d'existence supposé, du composé à $11H_2O$.

Nous avons également pu observer que cette raie à 3,79 Å allait de pair avec une dissymétrie de la raie principale, susceptible de contenir deux raies à 7,6 Å et 7,4 Å respectivement. (La séparation pratique de ces deux raies constitue la limite du pouvoir séparateur du goniomètre).

Nous n'avons jamais cependant réussi à obtenir une phase pure présentant les raies à 7,6 Å et 3,79 Å seules. Tout se passe donc comme si les composés à $11H_2O$ et $7H_2O$ se formaient pratiquement simultanément à la température ambiante par déshydratation du composé à $12H_2O$.

Le spectre du composé à $7H_2O$ ayant été obtenu, sinon pur, du moins fortement prédominant, nous avons cependant pu effectuer un tri, permettant d'attribuer au spectre du

composé à $11H_2O$ les raies suivantes à : 7,6 Å 3,90 Å 3,79 Å

et au composé à $7H_2O$ les raies à : 7,4 Å 3,90 Å 3,70 Å

les autres raies sont données sous toute réserve. Le tri a été effectué par extrapolation en nous basant sur des variations d'intensité. Il est évident que ce procédé comporte des incertitudes par le fait que les deux spectres peuvent posséder la même raie, mais à des intensités très différentes.

$4CaO,Al_2O_3,11H_2O$		$4CaO,Al_2O_3,7H_2O$	
7.6	F	7.4	F
		4,52	tf
3,90 ?	m	3,90 ?	m
3.79		3.70	F
3,42	tf	3,45	tf
		3,30	tf
3,13	tf	3,13	tf
2,86	m	2,805	m
		2,67	f
2,55	tf		
2,51	f	2,466	F
2,42	f	2,42	f
2,30	m	2,26	m
2,20	f	2,16	f
2,10	m	2,10	m
		2,05	m
1,95	f	1,94	f
1,86	f	1,84	mF

TABLEAU VIII

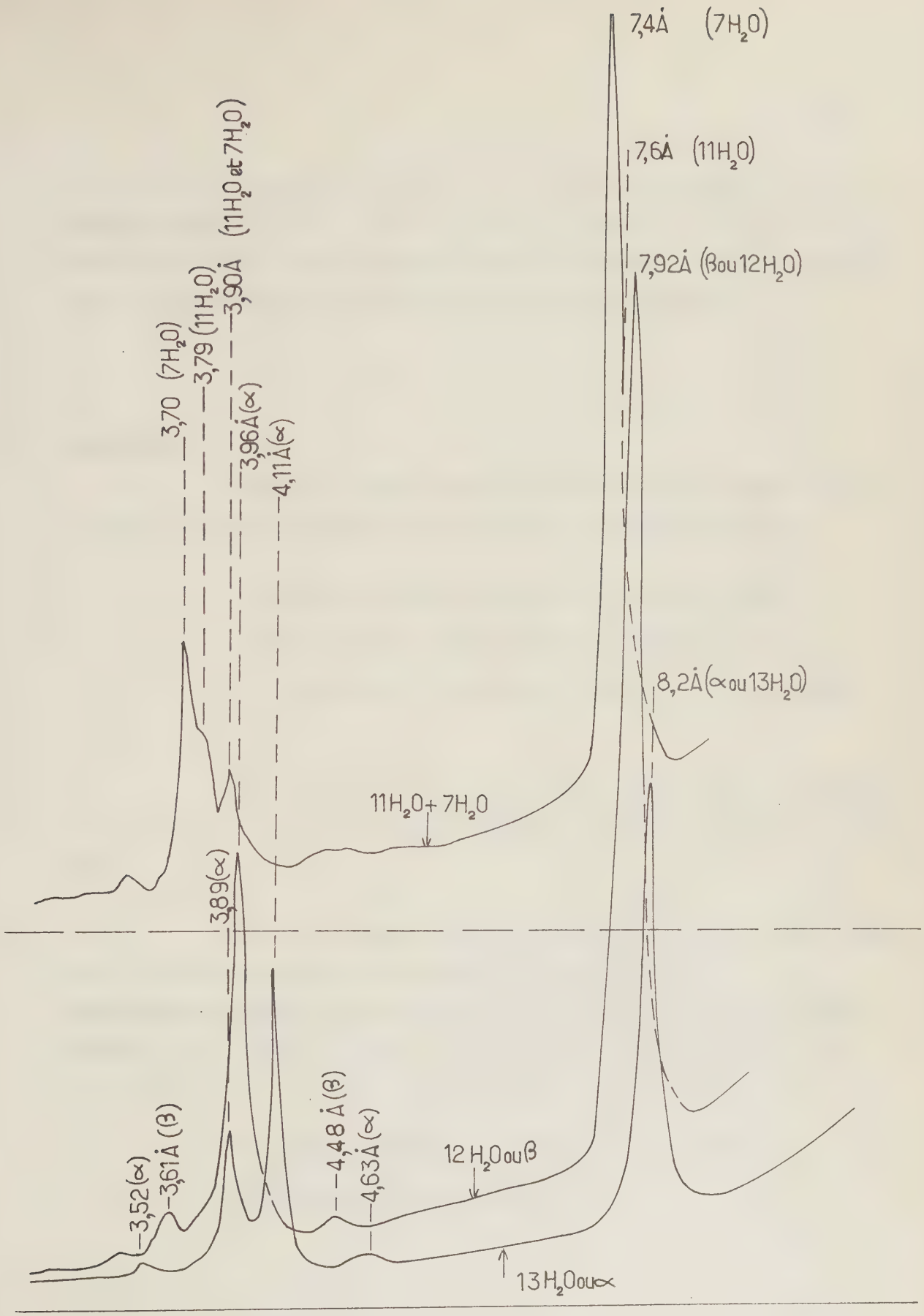

7,4Å (7H2O)
7,6Å (11H2O)
7,92Å (β ou 12H2O)
8,2Å (α ou 13H2O)
(11H2O et 7H2O)
3,90Å
3,79 (11H2O)
3,70 (7H2O)
3,96Å (α)
4,11Å (α)
11H2O + 7H2O
3,89 (α)
3,52 (α)
3,61Å (β)
4,48Å (β)
4,63Å (α)
12 H2O ou β
13 H2O ou α

Fig 22

La figure 22 représente les spectres (premières raies) des composés à $13H_2O$ ou α , $12H_2O$ ou β et le spectre d'un mélange des composés à 7 et $11H_2O$. On conçoit facilement à la lumière de cette superposition, les problèmes de séparation de raies qui se sont posés.

Conclusion :

Cette étude radiocristallographique, bien que sommaire, nous a permis de démontrer, confirmant l'existence de composés définis :

1°) L'identité de la forme α avec $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$.

2°) L'identité de la forme β avec $4CaO,Al_2O_3,12H_2O$.

3°) L'existence de deux phases distinctes à $11H_2O$ et $7H_2O$.

Dans ces conditions, que devient notre hypothèse d'adsorption ? C'est ici que les résultats de notre première série d'expériences nous sont utiles.

Toutes les préparations des composés stoechiométriques effectuées à la thermobalance, ont pu être faites rapidement : Pondéralement, on passe par exemple de 12.5 ou $12H_2O$ à $13H_2O$ en quelques minutes, or, la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ n'est complète que très longtemps après. Il semble donc que les réactions se font en deux temps :

1°) Réaction pondérale (fixation ou perte d'eau)

2°) Réarrangement cristallin.

Le deuxième stade étant considérablement plus lent, les réactions peuvent être,au premier abord,considérées comme des réactions d'adsorption ou de désorption, ce qui pourrait expliquer l'apparence de stabilité des degrés d'hydratation non stœchiométriques (voir page 75), ainsi que l'anneau de diffusion de la figure 17.

Remarque : Il est fort probable qu'à une température plus élevée, les deux stades de la réaction vont tendre à prendre des vitesses identiques. Il sera donc souhaitable de vérifier les spectres obtenus par vieillissement des composés à température ambiante, en effectuant les réactions dans une chambre chauffante à atmosphère contrôlée, adaptable au diffractographe de poudre. Une telle chambre est en construction au laboratoire de recherches des Ciments Lafarge, en vue de réaliser une telle étude à la lumière des diagrammes d'équilibre que nous avons établis (figure 23).

5°) Problèmes de structure - Indexation des spectres.

Nous n'avons pas nous-même abordé ce problème. Cependant, des études réalisées au Centre de Recherches de la Société des Ciments Lafarge par R. ALLEGRE ont montré, en accord avec la tradition, que les différents spectres pouvaient s'indexer, moyennant quelques approximations, dans des mailles hexagonales.

Selon ces indexations, s'accordant en cela avec celles proposées par différents auteurs, les deux premières raies principales de chaque spectre correspondraient aux plans 001 et 002, ce qui permettrait

de conclure que la déshydratation entraîne effectivement un rétrécissement par paliers de l'axe c de 8,2 Å à 7,9 Å, puis à 7,6 Å, et enfin à 7,4 Å, pour des déshydratations de $13H_2O$ à $12H_2O$, puis à $11H_2O$, et enfin $7H_2O$.

Ce rétrécissement par paliers de l'axe c au cours de la déshydratation, permettrait de penser que l'on a affaire à une structure en couches du type montmorillonite ou bentonite (59), (60).

Cependant, il est probable que les transformations cristallines donnent également une variation de l'axe a.

Pour notre part, nous pensons que les problèmes de structure devront être repris à partir des spectres des composés purs, lesquels pourront désormais être établis.

6°) Etablissement des diagrammes d'équilibre entre phases.

Les courbes d'équilibre $P = f(\theta)$ relatives aux réactions :

$$4CaO,Al_2O_3,13H_2O \rightleftharpoons 4CaO,Al_2O_3,12H_2O + H_2O$$

$$(\alpha) \qquad\qquad (\beta) \qquad \text{(Figure 23)}$$

et

$$4CaO,Al_2O_3,12H_2O \rightleftharpoons 4\,CaO,Al_2O_3,11H_2O + H_2O$$

ont été déterminées en combinant plusieurs méthodes, dont celles des montées et descentes très lentes de température à pression constante et la méthode des déshydratations compensées (voir page 60).

La précision moyenne des déterminations (mise à part pour la zone correspondant aux températures ambiantes (15°C à 25°C) où le domaine de métastabilité semble assez important) est de ± 0,5 °C pour les températures tandis que les pressions sont lues à ± 0,2 mm de mercure.

Pour l'équilibre :

$$\underset{\alpha}{4CaO,Al_2O_3,13H_2O} \rightleftharpoons \underset{\beta}{4CaO,Al_2O_3,12H_2O} + H_2O$$

nous trouvons les valeurs suivantes :

Pression mm de Hg	Température °C	T°K	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$\log_{10} P_{H_2O}$
1,6	13	286	3,50	0,204
1,9	20	293	3,41	0,301
4,6	30,2	303,2	3,30	0,663
6	33	306	3,27	0,778
12,5	42	315	3,17	1,097
18,5	45,5	318,5	3,14	1,267
20	46	319	3,134	1,301
24	49	322	3,11	1,380
29,6	52,7	325,7	3,075	1,471
35,4	56	329	3,04	1,549
39,2	58	331	3,002	1,593

TABLEAU IX

Et pour l'équilibre :

$$\underset{(\beta)}{4CaO,Al_2O_3,12H_2O} \rightleftharpoons 4CaO,Al_2O_3,11H_2O + H_2O$$

les valeurs suivantes :

Pression mm Hg	Température °C	T°K	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$\log_{10} P_{H_2O}$
1,5	20	293	3,41	0,176
4,6	33	306	3,27	0,663
12,2	46,5	319,5	3,13	1,086
15	48,5	321,5	3,11	1,176
20	53	326	3,068	1,301
29	58,5	331,5	3,02	1,469
39,2	65	338	2,96	1,596

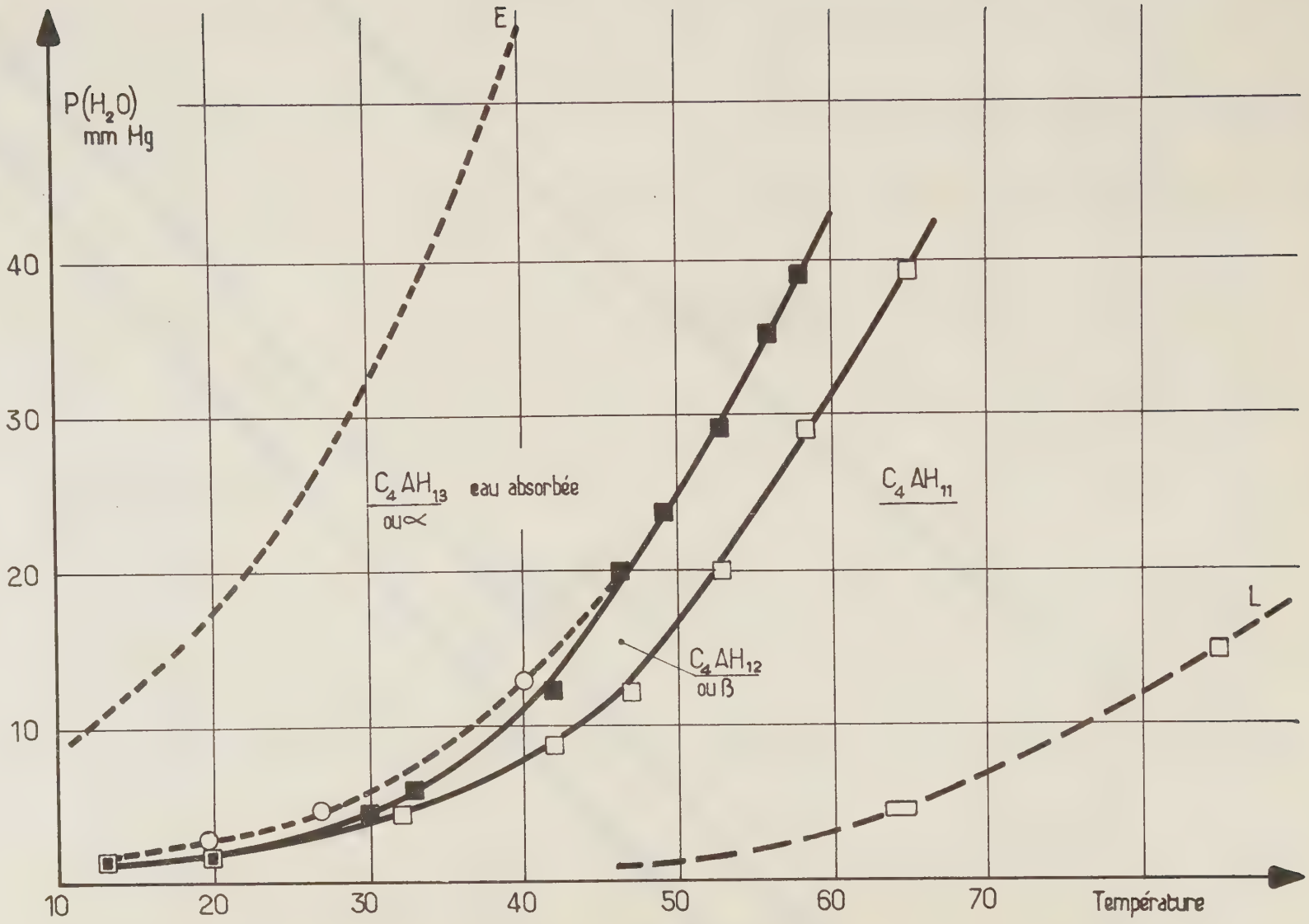
TABLEAU X

En admettant que la variation de la chaleur spécifique à pression constante est nulle dans l'intervalle de température considéré, on peut écrire :

$$\text{Log } K_{p(\text{atmosphère})} = - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{R}$$

Soit :

$$\log_{10} K_p = - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{4,574\ T} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4,574}$$



E : Vaporisation de l'eau

L : Limite d'existence de C_4AH_{11} ?

Fig 23

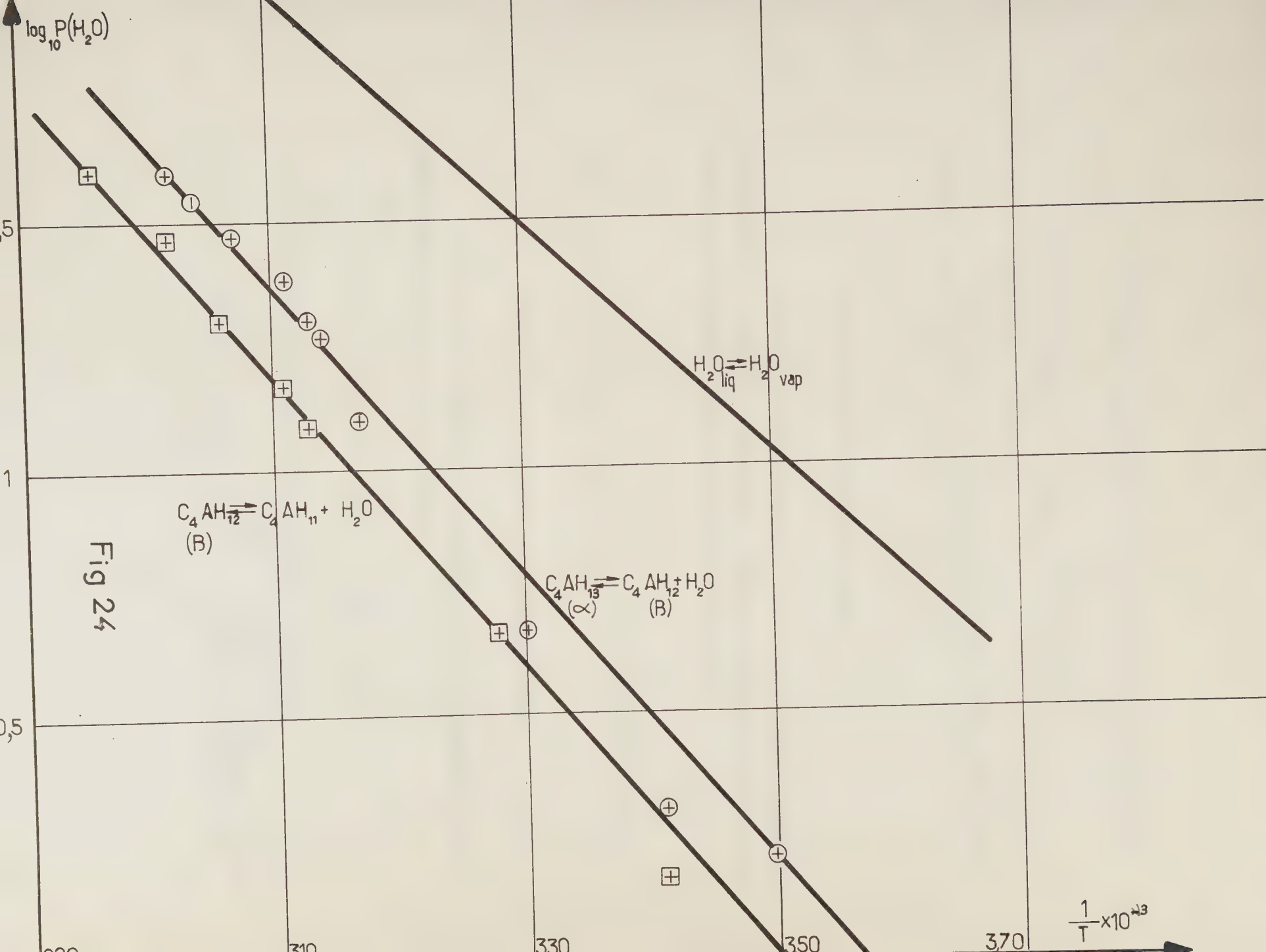

log10 P(H2O)
,5
1
0,5
H2O liq ⇌ H2O vap
C4AH12 ⇌ C4AH11 + H2O
(B)
C4AH13 ⇌ C4AH12 + H2O
(α) (B)
310
330
350
370
1/T ×10^-3

Fig 24

En tenant compte des coefficients relatifs aux équilibres :

$$K_P = \left(P_{H_2O}\right)^1 = P_{(H_2O)} \quad \text{(en atmosphère)}$$

On voit que le logarithme de la pression d'équilibre est une fonction linéaire inverse de la température absolue.

En portant pour nos deux équilibres :

$\log_{10} (P_{H_2O})$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on trouve effectivement deux droites dont les pentes et ordonnées à l'origine permettent de calculer les enthalpies et entropies normales de réaction (figure 24).

Sur le même graphique, nous avons porté également la droite déduite de la courbe de vaporisation de l'eau.

Evaluons la précision de ces déterminations.

Si l'on considère deux pressions P_1 et P_2 correspondant aux températures T_1 et T_2 on peut écrire :

$$\Delta H^o_{298} = 4,574 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \log \frac{P_1}{P_2}$$

La différentielle logarithmique de cette expression donne :

$$\frac{d(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{1}{\log \frac{P_1}{P_2}} \left(\frac{\Delta P_1}{P_1} + \frac{\Delta P_2}{P_2}\right) + \frac{T_1^{\,2} + T_2^{\,2}}{T_1 T_2 (T_1 - T_2)} \Delta T$$

Soit : $$\frac{d(\Delta H)}{\Delta H} \simeq \frac{1}{\log \frac{P_1}{P_2}} \left(\frac{\Delta P_1}{P_1} + \frac{\Delta P_2}{P_2} \right) + \frac{2\,\Delta T}{T_1 - T_2}$$

L'erreur absolue sur l'entropie peut s'écrire de même :

$$\Delta(\Delta S) = 4{,}574 \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta(\Delta H)}{T} + \frac{\Delta H}{T^2} \Delta T$$

Le dernier terme étant négligeable, cette équation devient :

$$\Delta(\Delta S) = 4{,}574 \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta(\Delta H)}{T}$$

Compte tenu de la précision des résultats énoncés plus haut, l'erreur maximum que l'on peut calculer est de 20 % environ sur les deux déterminations.

Les valeurs suivantes ont pu être calculées :

		ΔH°_{298} (Kcal)	ΔS°_{298} cal/°/mole
$H_2O_{liq.} \rightleftharpoons H_2O_{vap.}$	:	10,5	28,39
$4CaO,Al_2O_3,13H_2O \rightleftharpoons 4CaO,Al_2O_3,12H_2O + H_2O$ (α) (β)	:	13,7 ± 2,7	35 ± 7
$4CaO,Al_2O_3,12H_2O \rightleftharpoons 4CaO,Al_2O_3,11H_2O + H_2O$ (β)	:	13,7 ± 2,7	34 ± 7

On peut remarquer que les enthalpies et entropies normales que l'on peut déduire des équilibres que nous avons étudiés, sont supérieures à l'enthalpie et à l'entropie molaire de vaporisation de l'eau, et que les valeurs trouvées sont pratiquement identiques pour les deux réactions (ceci cependant dans la limite de précision de nos déterminations).

Remarque : Sur le diagramme d'équilibre entre les différentes phases, nous avons porté en pointillé auprès de la courbe expérimentale correspondant au premier équilibre, la courbe théorique, calculée à partir de la transformée linéaire précédente.

7°) Déshydratation au-delà de $11H_2O$.

Si nous faisons un retour sur notre courbe de montée isobare de température (figure 14) page 80, nous constatons que la déshydratation au-delà de $11H_2O$ démarre très lentement vers 60 à 70°C, puis vers 100°C il y a perte d'eau plus rapide. Cette allure de déshydratation est à rapprocher de celle de la figure 15 réalisée à la même pression de vapeur d'eau et correspondant au passage de $13H_2O$ à $11H_2O$. Dans cette dernière courbe, la déshydratation démarre très lentement vers 29 à 30°C, puis il y a accélération vers 33°C. Nous avons pu voir que cette accélération était due à la superposition d'une deuxième déshydratation. Il n'est donc pas impossible que, de même qu'il existe un stade d'hydratation intermédiaire à $12H_2O$ entre 13 et $11H_2O$, il existe un stade intermédiaire entre 11 et $7H_2O$.

Remarque : Nous n'avons pas pu mettre en évidence un palier net à $7H_2O$. Cependant, ce degré d'hydratation correspondant à un hydrate stable, traduisant une limite de déshydratation à la température ambiante, existe. Le fait que le palier n'est pas parfaitement marqué et ne correspond pas à un arrêt complet de la réaction provient d'une manière très certaine de la superposition vers 150°C d'une déshydroxylation progressive,* conduisant peut-être au composé $4CaO,Al_2O_3,3H_2O$ signalé dans la littérature.

G. EMSCHWILLER et ses collaborateurs (32) ont pu montrer par infra-rouge en effet, que 7 molécules d'eau sont combinées sous forme d'hydroxyle dans cet aluminate.

De même avec nos isothermes (figure (12), nous en arrivons à la même conclusion : nous pouvons remarquer que les déshydratations réalisées au-dessus de 40°C environ ne sont pas parfaitement réversibles.

L'existence de cette réaction parallèle, d'évolution vers une phase irréversible, ne nous a pas permis de mettre en évidence ce stade d'hydratation intermédiaire hypothétique entre $11H_2O$ et $7H_2O$. La courbe (L) de la figure 23 représente approximativement la limite d'existence du composé à $11H_2O$ telle que nous avons pu la préciser à l'aide de quelques montées isobares de température.

En conclusion, nous pouvons dire que le résultat d'une déshydratation n'est pas le même, suivant que celle-ci est effectuée à la température ambiante sous un vide poussé ou par chauffage :

- A la température ambiante, il est possible, sous un vide dynamique de 10^{-5} à 10^{-6} mm de mercure de déshydrater le composé jusqu'à $7H_2O$ en 48 heures de pompage environ. Le produit obtenu à cette température est susceptible de se réhydrater parfaitement en moins d'une heure par introduction d'une pression de vapeur d'eau correspondant à plus de 50 % d'hygrométrie.

- Un séjour prolongé à des températures supérieures à 40°C, de l'hydrate à $7H_2O$, se traduit par une réduction progressive de la réversibilité.

8°) Autres essais effectués sur les hydrates de l'aluminate tétracalcique.

a) Réactions avec l'alcool méthylique.

Nous avons pu noter un phénomène curieux présenté par la réaction de $4CaO,Al_2O_3,11H_2O$ avec CH_3OH.

Le composé à $11H_2O$ a été préparé sous un vide de 10^{-1} mm de mercure environ, à 21 °C. Nous avons alors fait réagir CH_3OH - vapeur, sous une pression de 92,5 mm maintenue constante. La courbe traduisant la fixation de ce composé est donnée par la figure 25. On constate qu'il y a fixation rapide de 6 molécules de CH_3OH approximativement, puis au bout de 2 heures environ, sans que rien n'ait changé des conditions de pression et de température, la courbe rebrousse chemin : il se produit une perte de poids qui se stabilise au bout de 24 heures environ et qui correspond exactement à une perte de 2 molécules d'eau . Ces phénomènes pourraient s'interpréter par la réaction :

$$4CaO,Al_2O_3,11H_2O + 6CH_3OH \rightleftarrows 4CaO,Al_2O_3,11H_2O,6CH_3OH$$

$$\downarrow$$

$$2H_2O + 4CaO,Al_2O_3,9H_2O,6CH_3OH$$

Ce schéma de réaction hypothétique pourrait s'expliquer par le fait, que sous 10^{-1} mm de mercure, l'hydrate à $11H_2O$ est probablement dans un état métastable, l'hydrate stable dans ces conditions étant l'hydrate à $9H_2O$. L'alcool méthylique fixé agirait donc, dans ce cas, comme déshydratant.

Ces composés méthylés présentent des spectres de rayons X autonomes, tout à fait distincts de ceux des hydrates : il ne s'agit donc pas d'adsorption comme nous l'avions cru un moment.

Nous avons pu remarquer également que le composé $4CaO,Al_2O_3,7H_2O$ réagissait très difficilement, ne pouvant fixer plus d'une molécule de CH_3OH, tandis que le composé à $9H_2O$ pouvait en fixer plus de 6 molécules, comme précédemment.

L'étude de ces réactions ne présentant pas d'intérêt direct, nous ne sommes pas allé, pour le moment, plus loin dans nos investigations. Toutefois, on ne peut manquer d'être frappé par le fait que l'affinité de certains hydrates de l'aluminate tétracalcique pour l'alcool méthylique, paraît supérieure à leur affinité pour l'eau.

b) Réaction avec l'alcool éthylique.

Essai négatif.

c) Réaction avec le benzène.

Essai négatif.

d) Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote.

La surface spécifique, mesurée par adsorption d'azote, reste inférieure à 5 m^2/g quelles que soient les conditions de polymérisation et de déshydratation de l'échantillon.

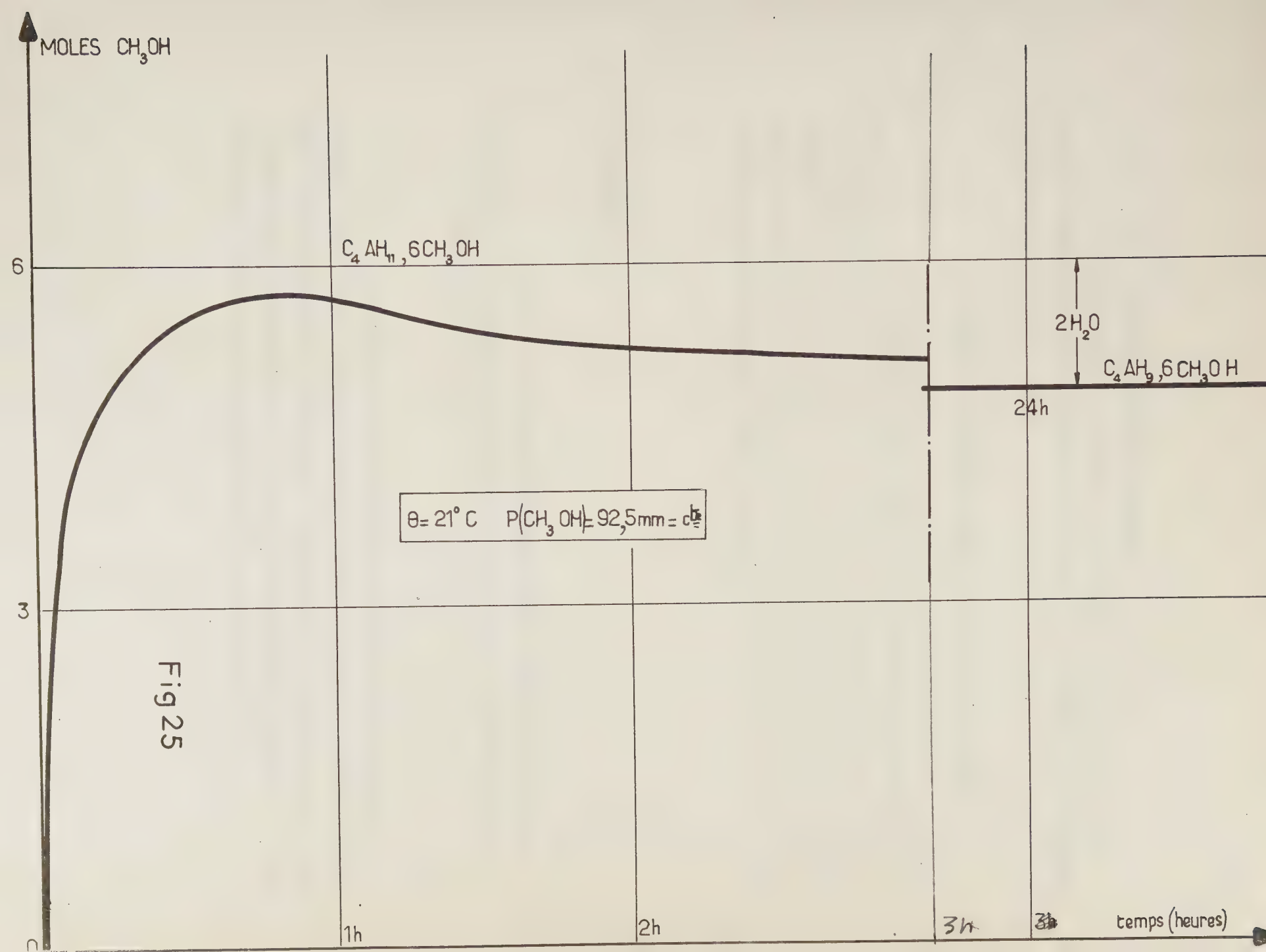

MOLES CH_3OH
6
3
0
$C_4AH_{11}, 6CH_3OH$
$2H_2O$
$C_4AH_9, 6CH_3OH$
24h
$\theta = 21°C$ $P(CH_3OH) = 92,5mm = cte$
1h
2h
3h
temps (heures)

Fig 25

e) Réaction avec le diborane.

Un seul essai d'hydrolyse du diborane par ce composé a été réalisé. L'échantillon a, au préalable, été déshydraté sous vide à 150°C jusqu'à $4H_2O$ environ.

Le rapport d'hydrolyse H_2/B_2H_6 a été de 1,5 environ.

Ce résultat semble montrer que l'échantillon contenait à la fois des groupes OH^- et des molécules d'eau. On peut penser que la présence des molécules d'eau provient de la rupture des liaisons hydroxyles par déshydratation thermique ; en effet, les investigations aux infra-rouge ont montré qu'au-delà de $7H_2O$, le composé ne contenait probablement plus d'eau moléculaire mais uniquement des groupes hydroxyles.

Conclusion :

Au cours de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la nature d'un certain nombre de réactions possibles, entre la vapeur d'eau, et les différents composés hydratés de l'aluminate tétracalcique.

Aux degrés d'hydratation pressentis par la littérature, à savoir, $13H_2O$, $11H_2O$ et $7H_2O$, nous avons ajouté un troisième hydrate, à $12H_2O$ dont nous avons démontré l'existence. L'observation de ce nouvel hydrate nous a permis pour la première fois, de donner une interprétation logique de l'existence des formes α et β, découvertes en 1936 par G. ASSARSSON.

Notre étude permet de mettre en doute les diverses interprétations qui ont été données, de la formation de ces deux phases, et en particulier, la dernière en date : celle de SELIGMAN et GREENING (23) en 1962.

Pour la première fois également, nous avons établi un diagramme d'équilibre entre ces différentes phases, diagramme devant permettre désormais la préparation et l'étude sérieuse des propriétés physiques et chimiques des composés purs.

Un point cependant reste à éclaircir : existe-t-il une phase stable entre les composés hydratés à $11H_2O$ et $7H_2O$? Un certain nombre d'indices nous permettent d'envisager l'existence d'un tel composé, et dans ce cas, son degré d'hydratation le plus probable serait $9H_2O$.

Au point de vue identification de ces phases, nous avons pu démontrer l'existence de 4 structures cristallines différentes, s'identifiant avec les composés $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ (ou α) - $4CaO,Al_2O_3,12H_2O$ (ou β), $4CaO,Al_2O_3,11H_2O$ et $4CaO,Al_2O_3,7H_2O$.

Il n'est pas exclu de penser que l'hydrate hypothétique à $9H_2O$ aurait la même structure cristalline que l'hydrate à $7H_2O$, auquel cas, les deux molécules d'eau, entre $9H_2O$ et $7H_2O$ seraient de nature zéolitique vraie.

En résumé, l'aluminate tétracalcique contiendrait :

1°) de l'eau adsorbée ou zéolitique au-delà de $13H_2O$;

2°) de l'eau de condition moléculaire de $13H_2O$ à $12H_2O$, de $12H_2O$ à $11H_2O$ et de $11H_2O$ à 9 ou $7H_2O$;

3°) de l'eau hydroxylique de 7 à zéro H_2O

et peut-être de l'eau véritablement zéolitique de 9 à $7H_2O$.

Ce composé serait probablement à ranger, dans la catégorie des phyllohydrates de la classification de BERNAL.

II - ETUDE DES HYDRATES DE L'ALUMINATE BICALCIQUE $2CaO,Al_2O_3,xH_2O$.

Les renseignements tirés des résultats précédents, nous ont permis d'aborder l'étude de cette famille de composés, avec une nouvelle méthode de travail à la fois mieux élaborée et plus systématique.

Nous avons commencé par une analyse thermogravimétrique très fine. Celle-ci nous a conduit à reconnaître rapidement un certain nombre de phases hydratées que nous avons caractérisées, par analyse aux rayons X. Les équilibres entre les divers composés ont été étudiés, ce qui nous a permis d'établir les domaines d'existence respectifs de ces derniers. Nous avons ensuite complété cette étude en essayant de dégrossir la cinétique de certaines réactions.

Enfin, dans le but de relier les propriétés de cette série de composés à celle des autres aluminates étudiés dans le présent travail, nous avons réalisé quelques mesures de surface spécifique et des essais de réaction avec diverses vapeurs organiques comme l'alcool méthylique.

1°) Remarques préliminaires.

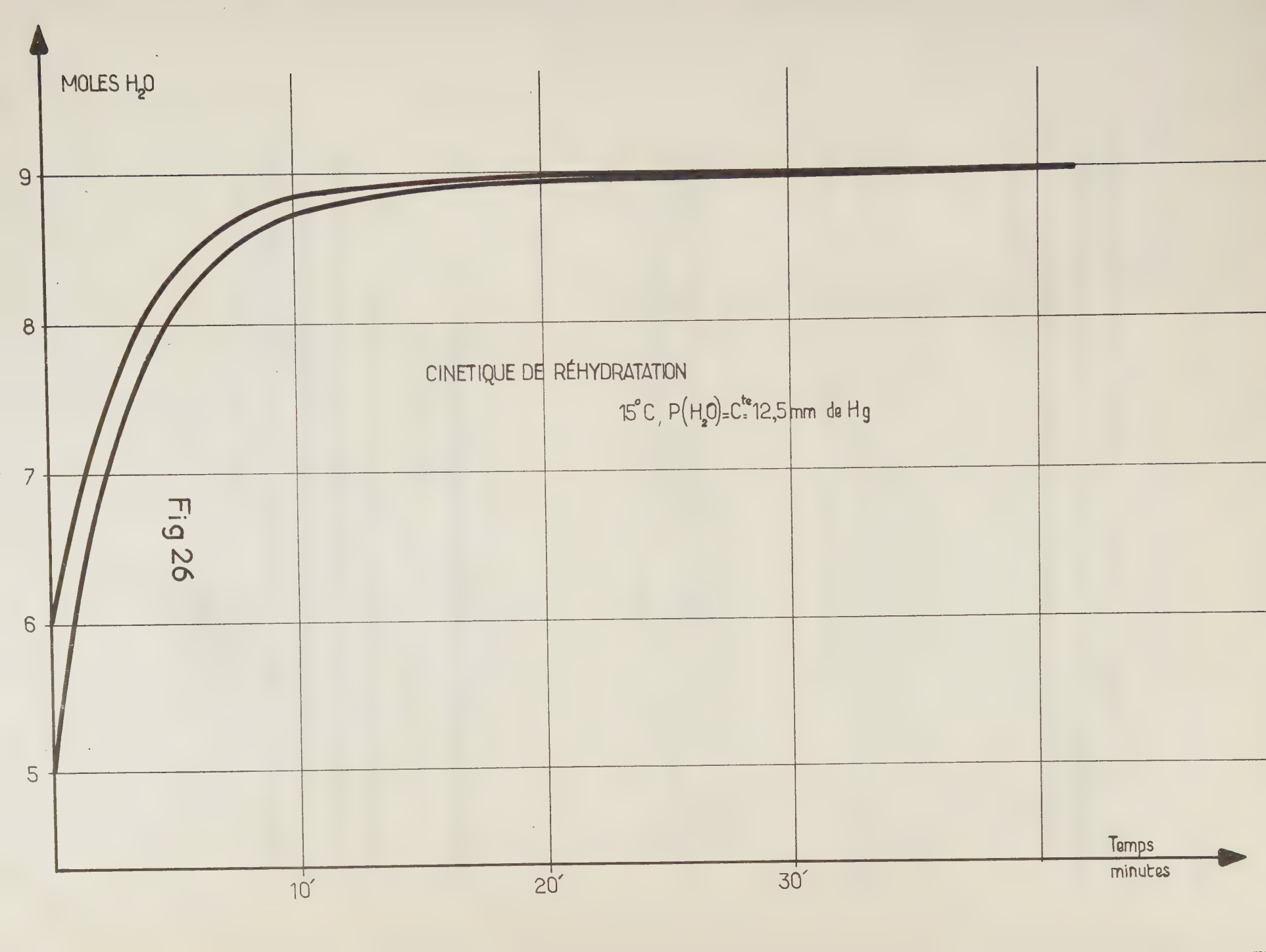
Lorsqu'on introduit l'échantillon d'aluminate bicalcique dans la balance, et que l'on fait le vide, on constate qu'il se produit une

déshydratation. La vitesse de celle-ci est fonction de la température de l'échantillon et du débit que l'on impose au groupe de pompage. Aux températures allant de - 20°C environ à la température ambiante (20°C à 25°C), on constate que la courbe de déshydratation enregistrée, tend vers une limite correspondant au départ de 2 à 3 molécules d'eau (composition finale : $2CaO,Al_2O_3,6$ à $5H_2O$).

La déshydratation peut être bloquée par refroidissement vers - 50°C environ, quel que soit le vide réalisé.

On peut également remarquer au cours de ces manipulations très simples, qu'un composé déshydraté par pompage à la température ambiante jusqu'à $5H_2O$ est susceptible de se réhydrater très rapidement jusqu'à 8 à $9H_2O$ par introduction, dans l'enceinte, d'une pression de vapeur d'eau supérieure à 4 mm de Hg environ (degré hygrométrique $\geqslant$ 20 % environ). La vitesse de cette réhydratation est évidemment fonction de la pression de vapeur d'eau introduite. La figure 26 représente, par exemple, les courbes de réhydratation réalisées à 15°C, sous une pression de vapeur d'eau de 12,5 mm de mercure maintenue constante.

On constate dans tous les cas, que l'on parte de $6H_2O$ ou de $5H_2O$, que le degré d'hydratation $8H_2O$ est atteint en moins de 5 minutes et que la fixation d'eau se poursuit jusqu'à $9H_2O$ environ. La pression de vapeur d'eau introduite pour obtenir cette réhydratation correspond à un degré hygrométrique de 98 % environ.


MOLES H_2O
9
8
7
6
5
CINETIQUE DE RÉHYDRATATION
15°C, $P(H_2O)=C^{te}=12,5$ mm de Hg
Fig 26
10′
20′
30′
Temps
minutes

Remarque : Malgré cette pression d'eau élevée, la réaction se produit en phase strictement gazeuse : il ne peut en effet y avoir de condensationscar s'il en était ainsi, la réhydratation se poursuivrait au-delà de $9H_2O$, ce qui n'est pas le cas.

L'expérience nous a montré d'autre part, que les produits de réhydratation totale, d'échantillons préalablement déshydratés à la température ambiante jusqu'à $5H_2O$, présentaient des spectres de rayons X absolument identiques à ceux des composés de départ octahydratés.

Ces essais préliminaires nous montrent d'ores et déjà que 3 molécules d'eau d'un composé de formule initiale $2CaO,Al_2O_3,8 \pm \varepsilon H_2O$, peuvent être extraites réversiblement et que le degré d'hydratation $8H_2O$ n'est pas le degré d'hydratation maximum possible.

2°) Montées linéaires de température à pressions constantes de vapeur d'eau.

Dans le but de dégrossir le mécanisme d'une déshydratation, nous avons réalisé plusieurs séries de montées linéaires de température, avec différentes pressions de vapeur d'eau maintenues constantes, et à différentes vitesses de montée de température. La figure (27) représente le résultat de trois d'entre elles.

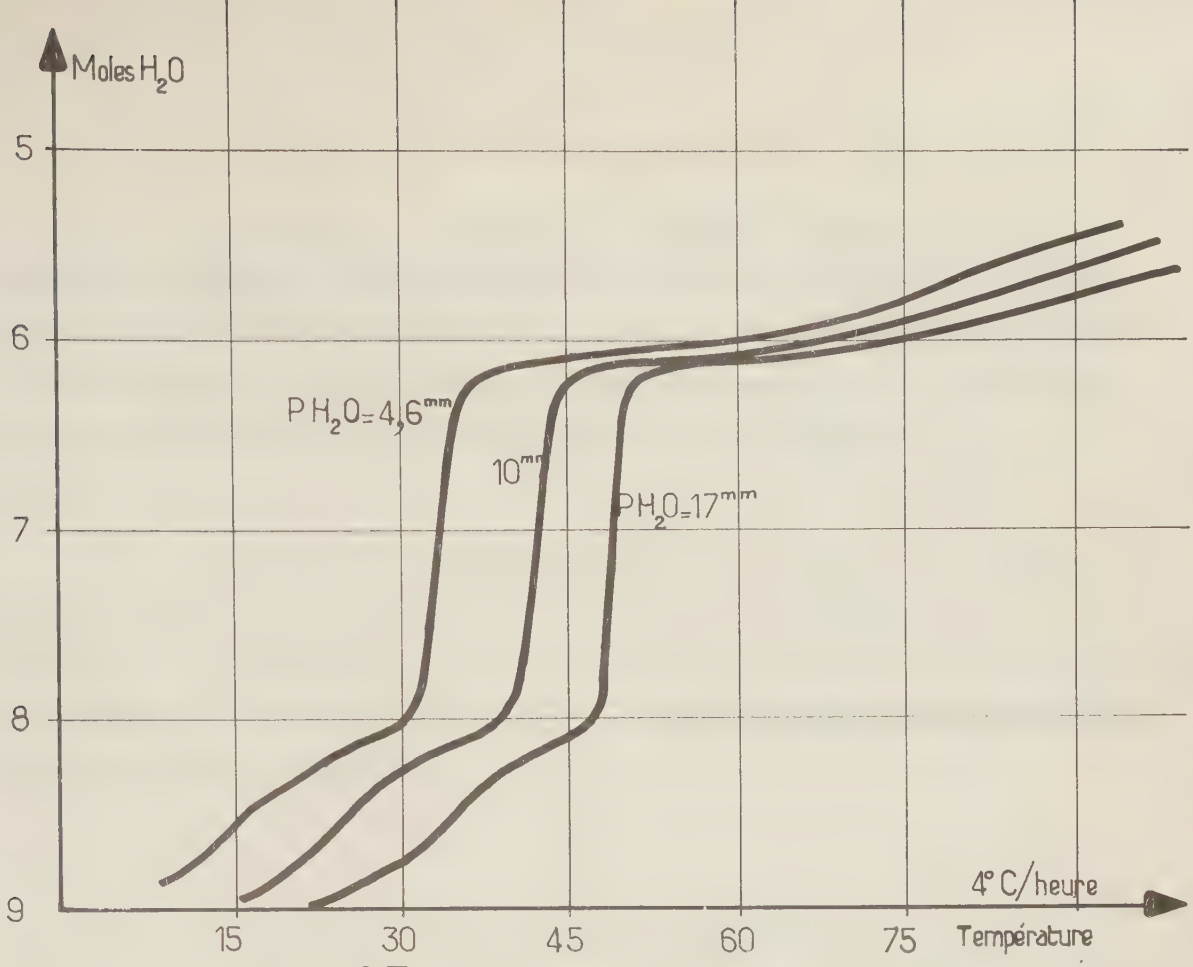
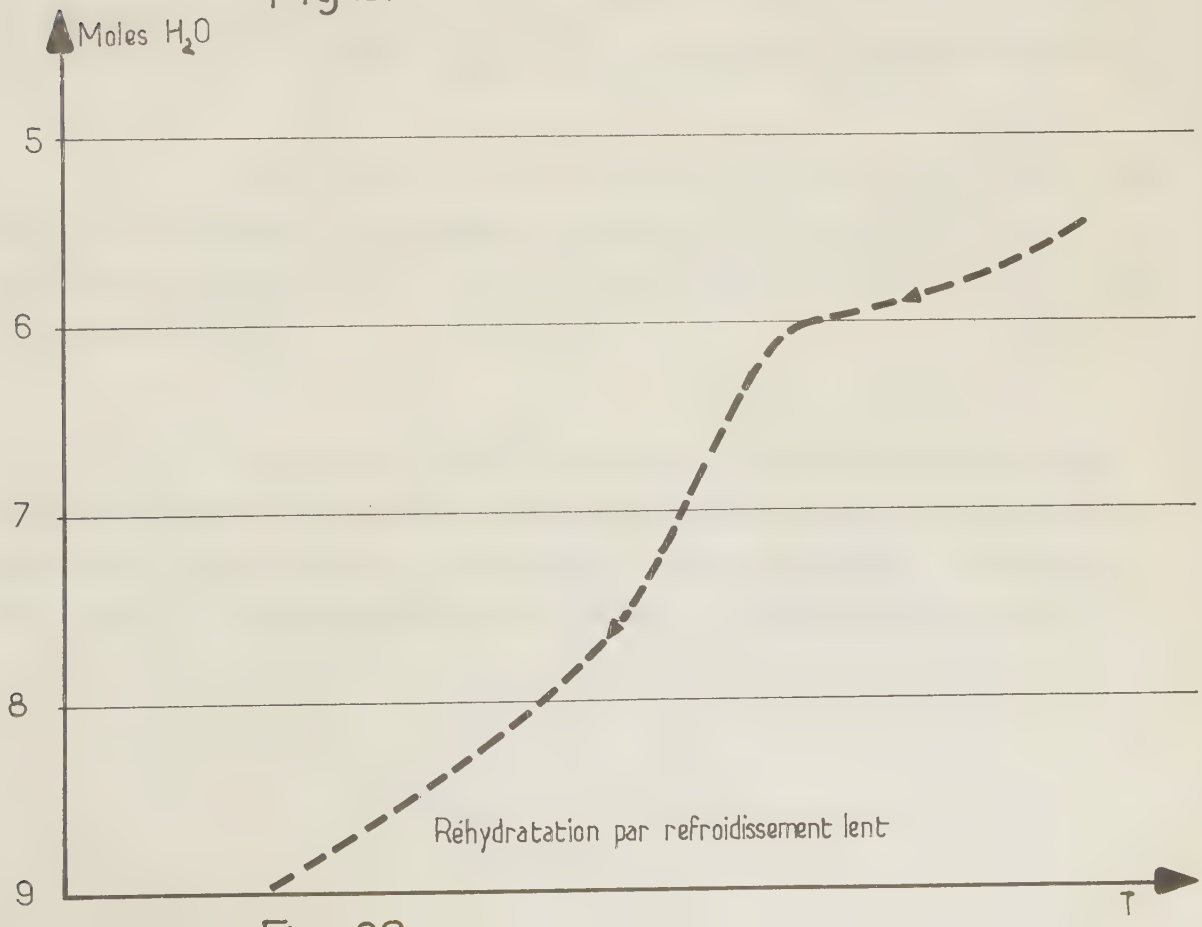

Moles H_2O
5
6
7
8
9
$PH_2O = 4,6^{mm}$
10^{mm}
$PH_2O = 17^{mm}$
4° C/heure
15
30
45
60
75
Température

Fig 27


Moles H_2O
5
6
7
8
9
Réhydratation par refroidissement lent
T

Au cours de ces essais, la vitesse de montée de température était de 4°C/heure, et les pressions de vapeur d'eau étaient respectivement de 4,6 - 10 et 17 mm de mercure. L'échantillon était constitué par environ 40 mg de produit octahydraté, disposés dans une nacelle large à fond plat, en une couche uniforme de quelques dixièmes de mm d'épaisseur.

La vitesse de montée linéaire de température étant déjà notable, ces trois essais ne constituaient que des essais préliminaires, dont le but était de dégrossir l'allure générale d'un phénomène. Mais les expériences reprises à vitesse plus lente, ont donné des courbes analogues, confirmant totalement les premiers résultats.

En première approximation, on peut noter tout d'abord, que les trois courbes sont identiques d'allure ; ensuite, qu'il y a sensiblement deux zones de déshydratation à faible pente entre 9 et $8H_2O$ d'une part, 6 et $5H_2O$ d'autre part, encadrant une zone de déshydratation brutale de 8 à $6H_2O$.

Il n'y a pas à proprement parler, de paliers parfaitement marqués, mais des changements de pentes correspondant à des accélérations de la réaction vers $8H_2O$ et $6H_2O$, précédés d'une portion de courbe à tendance asymptotique horizontale.

D'autre part, plus la pression de vapeur d'eau est grande, plus les courbes sont décalées vers les températures élevées. Si nous effectuons non pas des montées de température, mais des descentes, nous obtenons des courbes du type représenté par la figure 28 . Celle que nous avons

transcrite est obtenue tout simplement en laissant l'échantillon refroidir lentement, à la suite d'une déshydratation par chauffage. On peut y remarquer un point d'inflexion net, vers $6H_2O$.

L'ensemble de ces observations nous permet déjà de présager que la déshydratation de $9H_2O$ à $5H_2O$ se fait en trois étapes :

a) de 9 à $8H_2O$
b) de 8 à $6H_2O$
c) de 6 à $5H_2O$

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous allons étudier les mécanismes des réactions partielles, dans ces trois domaines.

3°) Etude des degrés d'hydratation à 8 à $9H_2O$.

a) Etude thermogravimétrique des réactions de 8 à $9H_2O$.

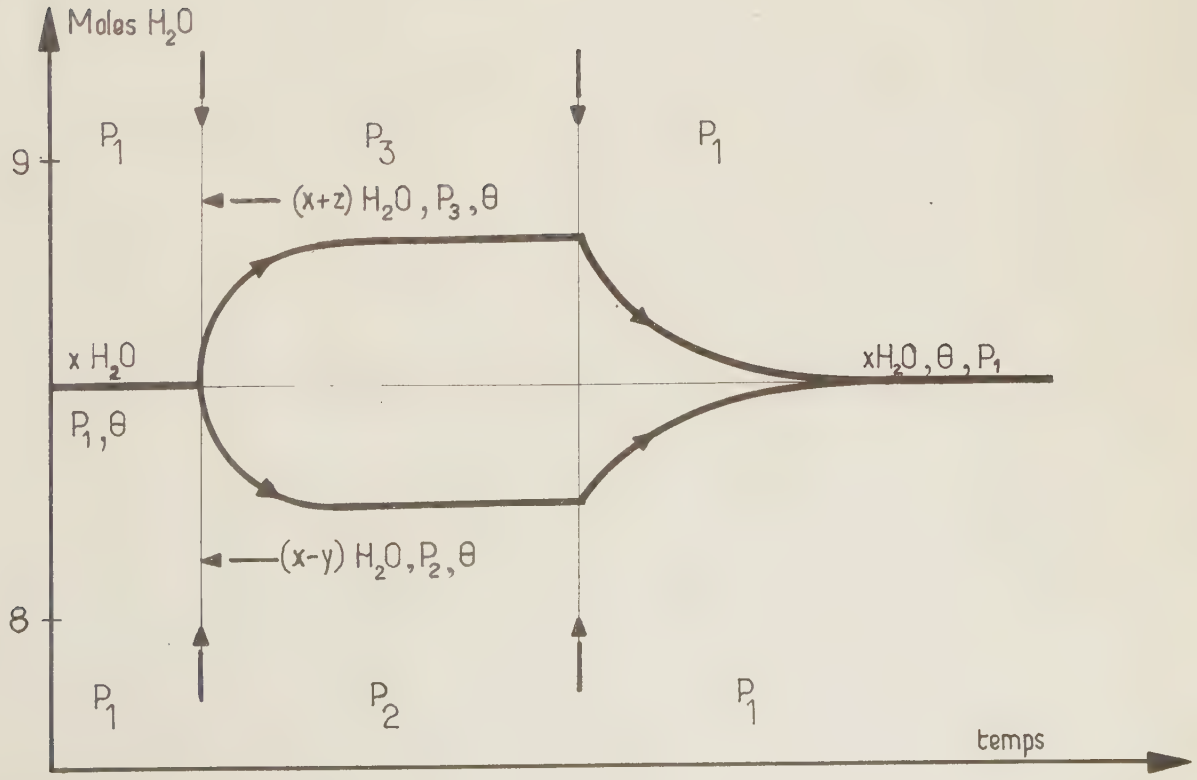
Soit un échantillon de formule $2CaO,Al_2O_3,xH_2O$ (avec $8 < x < 9$) en équilibre apparent à θ°C sous la pression de vapeur d'eau P_1. Effectuons les essais suivants à la température θ maintenue constante :

A - Abaissons légèrement la pression de P_1 à P_2 ; le composé se déshydrate jusqu'à la composition $2CaO,Al_2O_3(x - y)H_2O$ (on choisit P_2 proche de P_1 de façon que $(x - y)$ soit $> 8H_2O$). Ce nouvel état stationnaire

étant atteint, rétablissons la pression initiale P_1 : on constate que le composé se réhydrate jusqu'à la composition $2CaO,Al_2O_3,xH_2O$.

B - A partir du même état initial (xH_2O, θ P_1) élevons la pression de P_1 à P_3 : le composé s'hydrate jusqu'à la composition $2CaO,Al_2O_3,(x + z)H_2O$. Si nous rétablissons notre pression initiale, le composé se déshydrate jusqu'à la composition initiale à xH_2O.

L'allure des courbes traduisant ces deux essais est représentée par le schéma ci-dessous :



On peut donc penser que le composé $2CaO,Al_2O_3,xH_2O$ était en équilibre stable à la température θ et sous la pression P_1. Ceci se vérifie quel que soit $x > 8H_2O$.

Autrement dit, entre les degrés d'hydratation 8 et $9H_2O$, il existe une infinité de niveaux d'hydratation, apparemment stables : chaque niveau d'hydratation dans ce domaine, correspondant, dans un diagramme pression-température, à une isostère.

Remarques : Lorsqu'on effectue les expériences-test du type ci-dessus, un certain nombre de précautions sont à prendre :

a) La déshydratation entraîne nécessairement un refroidissement de l'échantillon : il faut donc laisser celui-ci se réchauffer avant de rétablir la pression initiale.

b) Il faut également éviter d'introduire un gaz dont la température est différente de θ, ce qui peut momentanément modifier la température de la poudre.

b) Etude radiocristallographique.

Nous avons examiné successivement les composés à teneur en eau : $8H_2O$, $9H_2O$ et $(8 + x)H_2O$, avec x quelconque compris entre 0 et 1.

Les examens ont été réalisés à la température ambiante (23°C environ), aussitôt après la préparation des composés en thermobalance et

après vieillissement de 15 jours environ, en contact avec la seule vapeur d'eau.

Les produits ont été conservés et analysés sous des pressions de vapeur d'eau de 3 mm de Hg pour le composé à $8H_2O$, 15 mm de Hg pour un composé à $8,5H_2O$ ≃, et 20 mm de Hg pour le composé à $9H_2O$.

Tous les échantillons ont donné des spectres de rayons X très voisins avec les raies suivantes :

Voir aussi figure 31 .

TABLEAU XI

Spectre DEBYE-SCHERRER $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$	
d Å	I
10,6 à 10,7	F
5,30 à 5,37	F
4,22	tf intensité variable
4,08	tf intensité variable
3,98	tf intensité variable
3,56 à 3,53	F
2,86	m
2,78	f
2,68	m
2,54	m
2,48	f variable
2,42	f variable
2,39	m variable
2,36	f
2,24	f variable
2,22	f variable
2,15	f
2,10	m
1,965	f

En conclusion : les composés à $8H_2O$ et à $(8 + x)H_2O$ avec $x \geqslant 1$ possèdent un spectre de rayons X identique. De très faibles variations, non systématiques cependant, ont été constatées dans la position et l'intensité de certaines raies, mais dans tous les cas, nous avons obtenu un spectre unique et non la superposition de deux spectres très voisins, avec par exemple des raies principales doubles à 10,6 Å et 10,7 Å ; 5,30 Å et 5,35 Å . Cette conclusion est à relier aux résultats du paragraphe précédent, mettant en évidence entre 8 et $9H_2O$, l'existence d'un système apparemment bivariant caractérisé par un réseau d'isostères.

d) Etablissement de quelques isostères caractérisant le système $[2CaO,Al_2O_3,8H_2O + x\ H_2O]$

Comme nous le verrons plus loin, les réactions d'hydratation et de déshydratation dans ce domaine sont rapides et parfaitement réversibles (page128).

Les isostères représentés par la figure 32 page 122, correspondant respectivement aux degrés d'hydratation $9H_2O$, $8,5H_2O$, et $8,2\ H_2O$, ont été déduites du tracé de quelques isothermes et isobares (figure 29 et 30). Nous n'avons pas constaté de phénomènes d'hystérésis dans l'établissement de ces courbes.

Les degrés d'hydratation sont déterminés à 5 % près, tandis que les lectures de pressions ont été effectuées à $\pm$ 0,2 mm de mercure et celles des températures à quelques dixièmes de degré près. La principale erreur, sur le tracé des courbes provient de l'incertitude sur la détermination exacte des degrés d'hydratation. De plus, d'un échantillon à l'autre, des écarts plus ou moins importants, mais n'excédant pas 10 %, ont été constatés.

Les enthalpies isostériques que l'on peut en déduire, sont identiques dans la limite de précision de nos déterminations (un calcul d'erreur, analogue à celui de la page 99, permet d'estimer l'erreur maximale à 25 % environ).

La figure 33 page 122 représente la droite $\log_{10} P_{H_2O} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ déduite de l'isostère à $8,5H_2O$. Cette droite permet de calculer une enthalpie molaire de réaction de 12,7 Kcal $\pm$ 3.

A propos des isothermes et isobares, ce qu'il y a d'important à remarquer, c'est l'allure de ces courbes, mettant en évidence un point d'inflexion marqué correspondant approximativement au niveau d'hydratation de $9H_2O$. Tout se passe donc comme si le niveau d'hydratation $9H_2O$ constituait une limite d'hydratation. Il est difficile de concilier cette observation avec l'hypothèse selon laquelle l'eau d'hydratation de 8 à $9H_2O$ serait de l'eau purement adsorbée, étant donné la faible surface trouvée par adsorption d'azote ($< 1\ m^2/g$). Il semble plutôt que ce soit de l'eau véritablement zéolitique, intervenant dans le remplissage complet de couches, sans modifier l'écartement entre ces couches.

Une autre hypothèse pourrait être envisagée à savoir, l'existence de cristaux mixtes entre les deux composés à 8 et $9H_2O$, miscibles en toutes proportions. Dans l'éventualité de cette dernière hypothèse et dans le domaine de miscibilité, le nombre de phases serait toujours égal à 2, d'où l'existence d'un système bivariant où l'on peut obtenir des équilibres, en étant maître du choix, à la fois, de T et de P.

Un argument contre cette dernière hypothèse réside cependant dans le fait que nous n'ayons jamais pu observer de différences systématiques entre les spectres de rayons X des composés purs, à 9 et à $8H_2O$.

4°) Etude des réactions entre les compositions limites $2CaO.Al_2O_3,8H_2O$ et $2CaO.Al_2O_3,6H_2O$.

a) Etude thermogravinétrique des mécanismes.

Comme nous le montrent les résultats des analyses thermogravimétriques en montées linéaires de température, les réactions de déshydratation se font d'une manière brutale de $8H_2O$ à $6H_2O$ environ. Cependant, si nous arrêtons la montée de température au début de la portion de courbe correspondant à une croissance rapide de la pente, nous constatons que la déshydratation continue, puis au bout d'un temps assez long, s'arrête à un niveau intermédiaire entre 8 et $6H_2O$. Si nous élevons alors très légèrement la température, la réaction repart puis se stabilise à nouveau entre les niveaux d'hydratation 8 et $6H_2O$. On pourrait penser comme précédemment, que l'on a affaire à une suite continue de composés à teneur en eau variable entre 8 et $6H_2O$. En fait, il n'en est rien, et il est facile de montrer qu'il s'agit simplement d'états d'équilibre métastables successifs, existant par suite de phénomènes physiques influent sur la cinétique des réactions. En effet, si l'on effectue le cycle d'opérations décrit page 112, à partir d'un état stationnaire quelconque correspondant à une teneur en eau comprise entre 8 et $6H_2O$, on constate que le système ne revient pas à l'état initial à la suite d'une légère déshydratation provoquée par un faible abaissement de la pression. Il semble donc que pour une pression déterminée, au-delà d'une certaine température, l'hydrate à $8H_2O$ se transforme en un hydrate à $6H_2O$. Comme nous avons vu d'autre part que les phénomènes étaient réversibles, on peut écrire que l'on a la réaction :

$$2CaO,Al_2O_3,8H_2O \rightleftharpoons 2CaO,Al_2O_3,6H_2O + 2H_2O$$

Les critères précédents étant caractéristiques d'un système binaire univariant : les composés à $8H_2O$ et à $6H_2O$ doivent constituer des phases distinctes non miscibles entre elles. Une confirmation formelle de cette hypothèse, nous est apportée par l'étude radiocristallographique.

b) Etude radiocristallographique.

Le spectre du composé à $8H_2O$ a déjà été déterminé dans le paragraphe précédent. Nous avons donc simplement examiné à la température ambiante, au diffractographe de poudre, des échantillons hexa et heptahydratés sous des pressions de vapeur d'eau de 1,5 mm de Hg et 3 mm de Hg respectivement. (voir figure 32).

- Le spectre du composé à $6H_2O$, représenté par le tableau ci-dessous, est en effet totalement différent de celui du composé à $8H_2O$. (Les spectres de composés à $6H_2O$ fraîchement préparés et vieillis, se sont révélés identiques).

TABLEAU XII

Spectre DEBYE-SCHERRER du composé $2CaO,Al_2O_3,6H_2O$ -

d (Å)	I
8,6	F
4,76	f
4.35	F
3,77	f
3,58	f
2,89	f
2,86	M
2,72	M
2,57	M
2,47	M
2,39	f
2,31	f
2,28	f
2,22	M
2,17	f
2,13	f
2,06	f
2,04	M
2,02	f
1,97	f

- Les spectres obtenus par l'examen d'échantillons à $7H_2O$, contenaient à la fois les raies du composé à $6H_2O$ et les raies du composé à $8H_2O$.

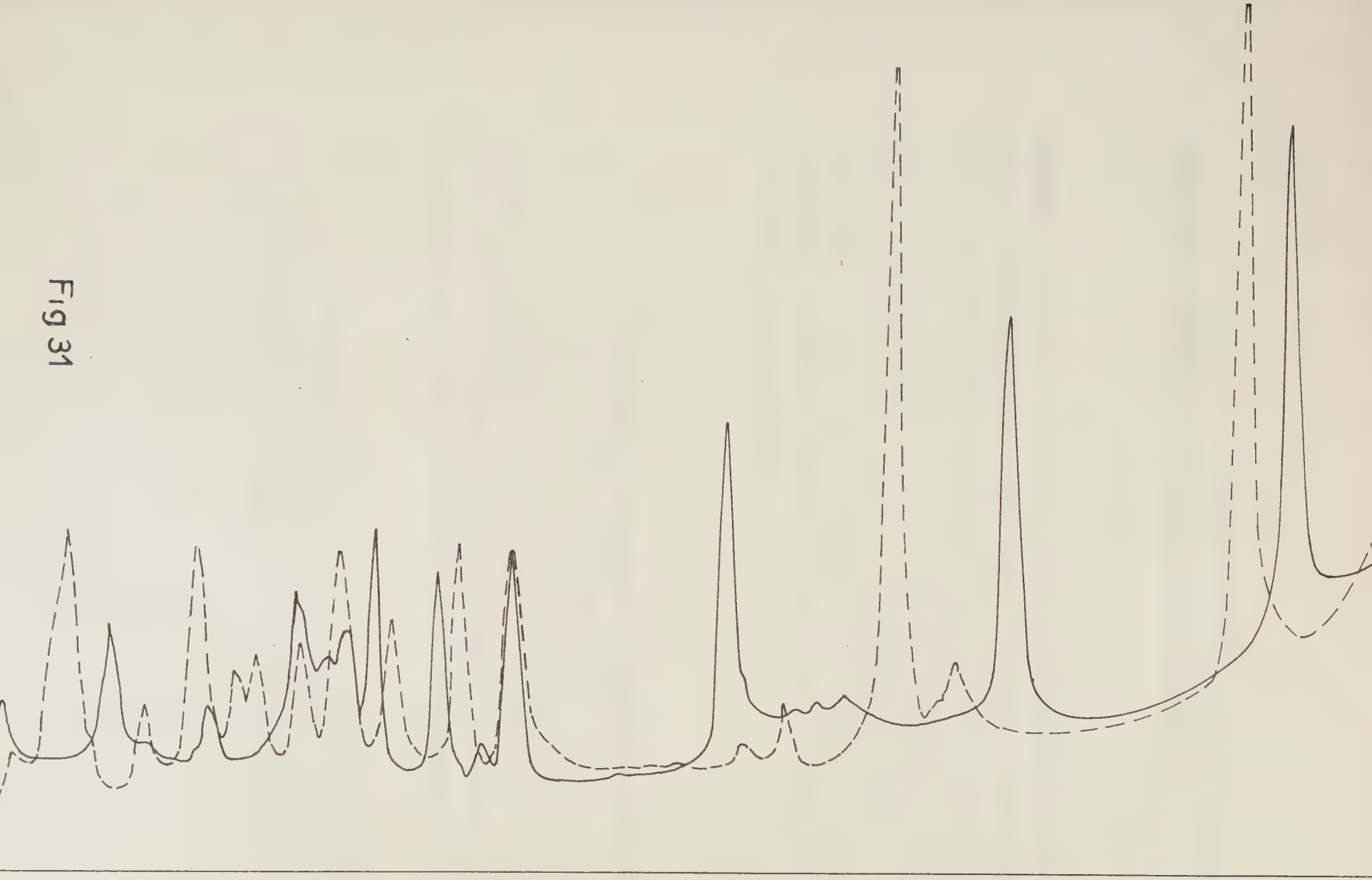


Fig 31

SPECTRES DES COMPOSÉS $2CaO, Al_2O_3, 8H_2O$ ————

et $2CaO, Al_2O_3, 6H_2O$ – – – – –

Ces résultats permettent de conclure qu'il n'existe pas de composé stable intermédiaire entre les composés à 6 et à $8H_2O$.

Remarque : Au cours de l'examen de certains échantillons heptahydratés, nous avons pu cependant, relever des écarts dans la position de certaines raies attribuées au composé à $8H_2O$; par exemple : au lieu d'avoir une raie principale à 10,6 Å nous en avions une à 10 Å ou 9,97 Å. Mais ceci s'explique d'une manière très logique, étant donné qu'il est difficile d'effectuer l'examen aux rayons X dans les conditions exactes de non-évolution, définies par la courbe d'équilibre entre les deux composés à 8 et à $6H_2O$. Les écarts enregistrés peuvent donc être considérés comme étant dus à la présence d'une phase à $8H_2O$ en cours de réaction.

c) Détermination de la courbe d'équilibre entre les composés $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$ et $2CaO,Al_2O_3,6H_2O$.

La courbe d'équilibre entre les deux phases que nous avons identifiées a été déterminée d'une façon approximative d'abord à l'aide de quelques montées de température à pression constante de vapeur d'eau, puis d'une manière plus précise, en utilisant la méthode décrite page 60 .

Pratiquement, nous avons opéré manuellement (sans utiliser notre dispositif automatique de montée de température) en traçant des portions d'isobares ou d'isothermes, de part et d'autre de la courbe d'équilibre.

Par exemple, dans le cas du tracé des isobares, nous avons recherché deux températures T_1 et T_2, déterminant respectivement une amorce de réhydratation et une amorce de déshydratation : la courbe d'équilibre passe nécessairement entre T_1 et T_2.

Avec cette manière de procéder, nous estimons que pour des pressions lues à $\pm$ 0,2 mm de mercure près, les températures d'équilibre sont déterminées à $\pm$ 0,5°C au-dessus de 30°C.

Etant donné les coefficients de l'équation d'équilibre, la formule de NERNST :

$$\mathrm{Log}_e K_p = - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{R}$$

devient :

$$\mathrm{Log}\ (P_{H_2O})^2 = - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{R}$$

Soit en passant au $\log_{10}$:

$$\log P_{H_2O} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta H^\circ_{298}}{4,574\ T} + \frac{1}{2} \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4,574}$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de P_{H_2O} et θ définissant la courbe d'équilibre ; de même que les valeurs transformées en $\log_{10}(P)$ et $\left(\frac{1}{T}\right)$. Voir également les figures 32 et 33 .

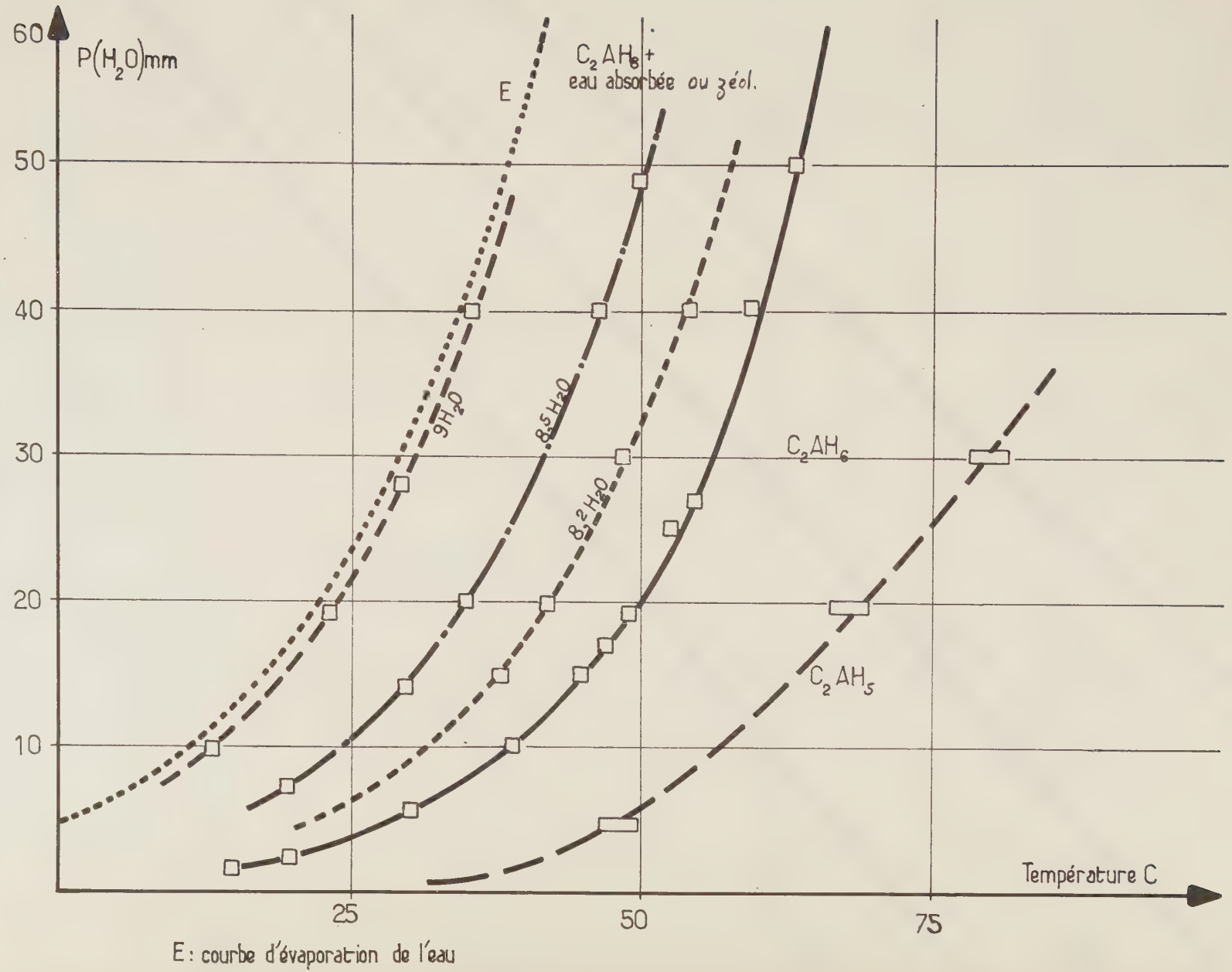

P(H2O)mm
60
50
40
30
20
10
E
C2AH8 +
eau absorbée ou zéol.
9H2O
8,5H2O
8,2H2O
C2AH6
C2AH5
Température C
25
50
75
E: courbe d'évaporation de l'eau

Fig 32

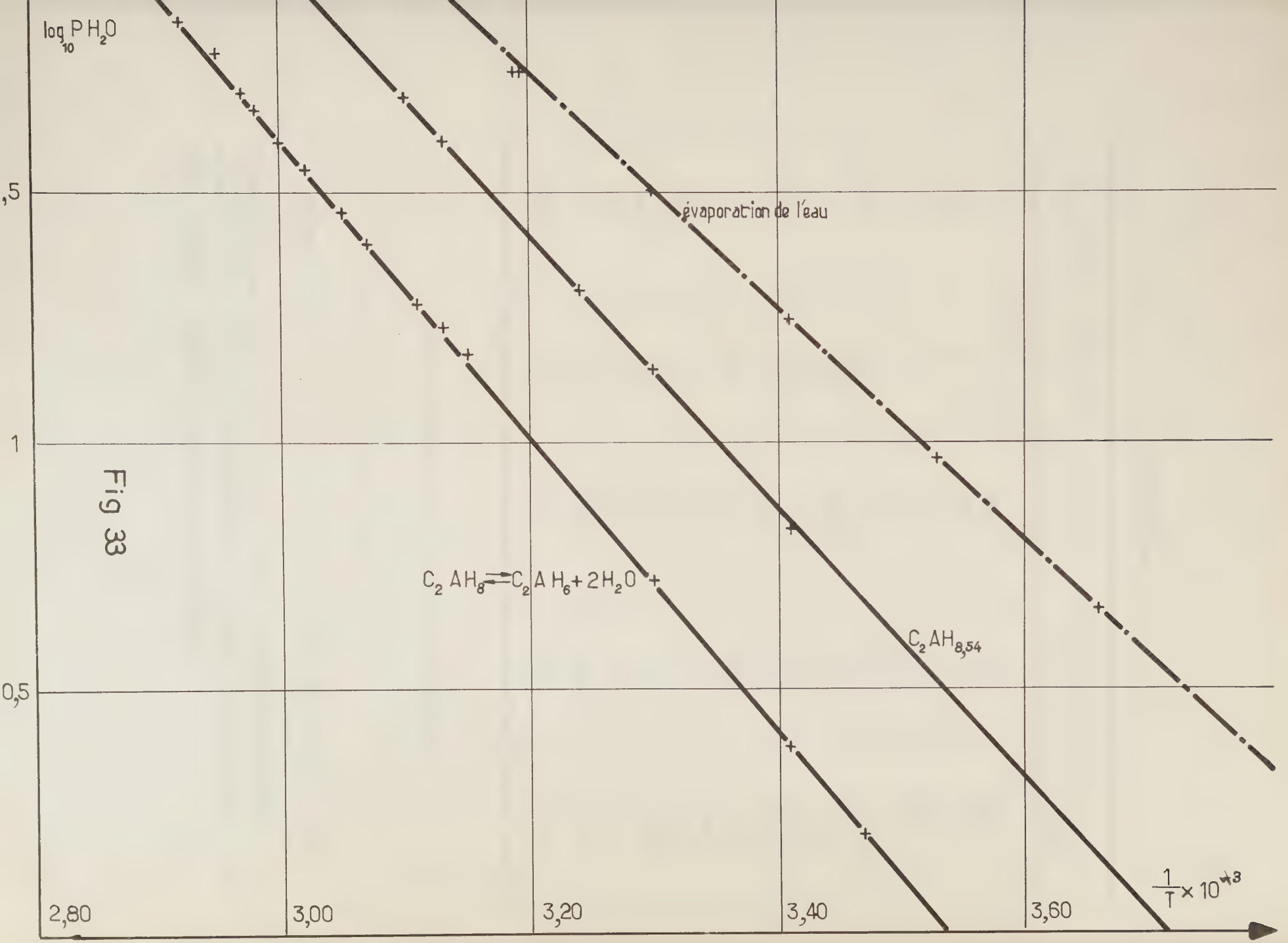

log10 P H2O
,5
1
0,5
évaporation de l'eau
C2 AH8 ⇌ C2 A H6 + 2 H2O
C2 AH8,54
1/T × 10+3
2,80
3,00
3,20
3,40
3,60

Fig 33

TABLEAU XIII

P_{H_2O} mm Hg	θ (°C)	T (°K)	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$\log_{10} P_{H_2O}$
1,6	15	288	3,47	0,204
2,4	20	293	3,41	0,38
5,3	30	303	3,30	0,724
10	39	312	3,20	1,00
15,1	44,8	317,8	3,15	1,178
17	46,5	319,8	3,13	1,230
19	48,5	321,5	3,11	1,278
25	52,7	325,7	3,07	1,398
29	54,9	327,9	3,05	1,462
35	57,7	330,7	3,02	1,544
40	59,5	332,5	3,00	1,602
46,5	62,2	335,2	2,98	1,667
50	63,4	336,4	2,97	1,699
60	65,7	338,7	2,95	1,778
69,5	69	342	2,92	1,842

L'enthalpie déduite de la transformation est de :

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 2 \times 13,7 \text{ Kcal} \pm 5$$

et l'entropie $\Delta S^{\circ}_{298} = 2 \times 35 \pm 10$ cal/deg/mole de $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$

Rapportées à une mole d'eau, ces valeurs sont sensiblement identiques à celles trouvées pour les transformations de l'aluminate tétracalcique, mais pour la réaction elle-même, ces valeurs sont doubles.

Dans la limite de précision de nos déterminations, on constate que l'enthalpie rapportée à 1 mole d'eau pour la réaction de déshydratation de 8 à $6H_2O$, est supérieure à l'enthalpie déduite de l'isostère à $8,5H_2O$, ce qui montre une stabilité plus grande de l'eau de constitution, par rapport à l'eau superficielle, adsorbée ou zéolitique.

5°) Etude des réactions entre les degrés d'hydratation $6H_2O$ et $5H_2O$.

L'étude des réactions entre les degrés d'hydratation 6 et $5H_2O$, s'est heurtée aux mêmes difficultés que l'étude des réactions entre 11 et $7H_2O$ pour l'aluminate tétracalcique. Il semble que, au-delà de $6H_2O$, 2 réactions parallèles puissent se développer :

a) Une réaction simple de déshydratation.

b) Une réaction d'évolution vers une phase irréversible ;

cette dernière réaction n'acquérant une vitesse notable qu'au-dessus de la température ambiante.

Nous avons vu au début de ce chapitre, qu'un composé à $5H_2O$ était susceptible de se réhydrater très rapidement et totalement lorsqu'on effectuait la déshydratation jusqu'à $5H_2O$ à la température ambiante, par action du vide.

Si maintenant, nous chauffons ce composé à $5H_2O$ vers 80°C, sous une pression de vapeur d'eau de 1 mm Hg par exemple (pression nécessaire pour éviter que la déshydratation ne se poursuive au-delà de $5H_2O$ sous l'effet de la chaleur), et que nous le maintenions à cette température pendant une semaine: la réhydratation après un tel traitement n'est plus possible quelles

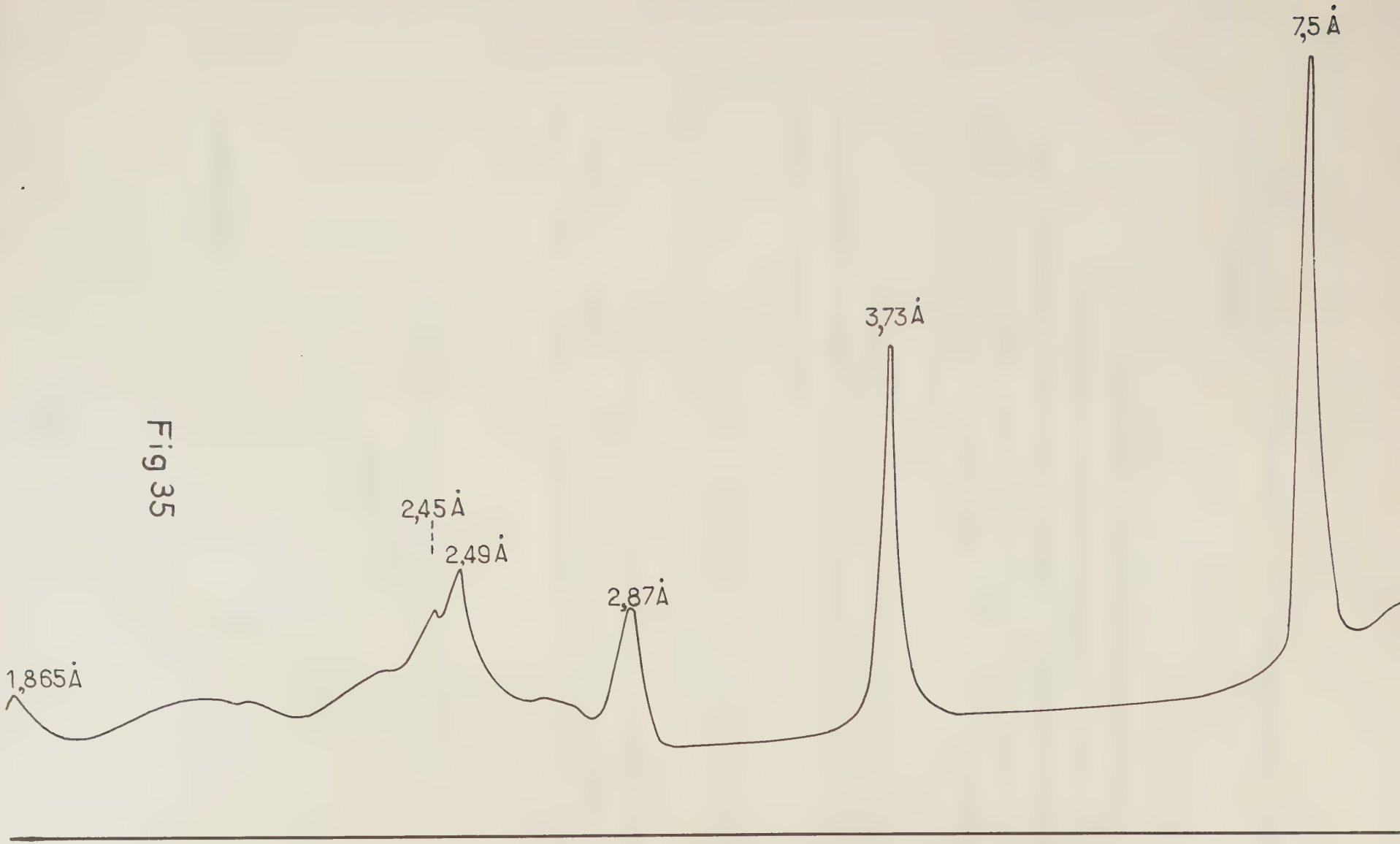


Fig 35

SPECTRE DU COMPOSÉ $2\,CaO, Al_2O_3, 5H_2O$ (irréversible)

que soient les conditions de température et de pression que l'on établisse au-dessus du composé.

a) Etude radiocristallographique des phénomènes.

Nous avons observé successivement aux rayons X les composés à $5H_2O$ déshydratés à la température ambiante en thermobalance, et conservés dans cette thermobalance pendant une quinzaine de jours sous vide, puis les mêmes composés chauffés pendant une semaine à 80°C sous 1 mm de mercure de pression de vapeur d'eau.

Dans les deux cas, les examens radiocristallographiques ont été effectués sous des atmosphères sèches, à 23°C environ. Les résultats ont été les suivants :

a) le composé à $5H_2O$ préparé à température ambiante possédait le même spectre que le composé à $6H_2O$ (page 119).

b) le composé à $5H_2O$ chauffé à 80°C pendant une semaine (temps au bout duquel il ne se réhydrate plus) présentait le spectre donné par le tableau ci-dessous (raies principales) et représenté par la figure 35.

TABLEAU XIV

Spectre DEBYE-SCHEPRER du composé : $2CaO,Al_2O_3,5H_2O$ irréversible	
d Å	I
7,50	F
3,73	F
2,87	m
2,49	m
2,45	m
1,865	f
1,67	m

b) Vitesse de formation du composé $2CaO,Al_2O_3,5H_2O$ non réversible.

Nous avons pu suivre approximativement en thermobalance, la cinétique de la réaction :

$$2CaO,Al_2O_3,5H_2O \longrightarrow 2CaO,Al_2O_3,5H_2O$$

(réhydratable) (non réhydratable)

En effet, la concentration en phase réhydratable restante, au cours d'une réaction effectuée à une température θ (supérieure à la température ambiante) peut être déterminée en mesurant le taux de réhydratation possible au cours du temps.

Ce taux de réhydratation peut être déduit de la hauteur entre les paliers à "$8H_2O$" et "$6H_2O$", hauteur qui est proportionnelle à la quantité restante de phase réhydratable : figure ci-dessous :

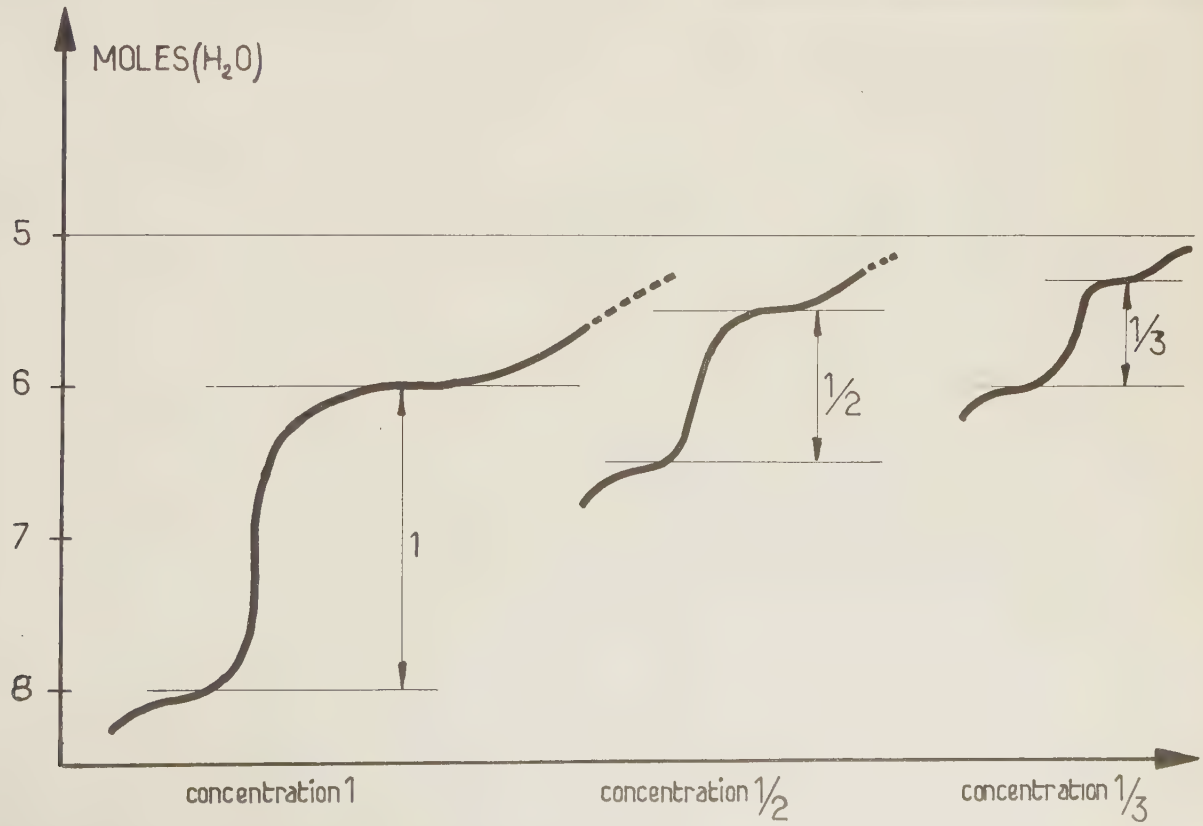


Fig. 34

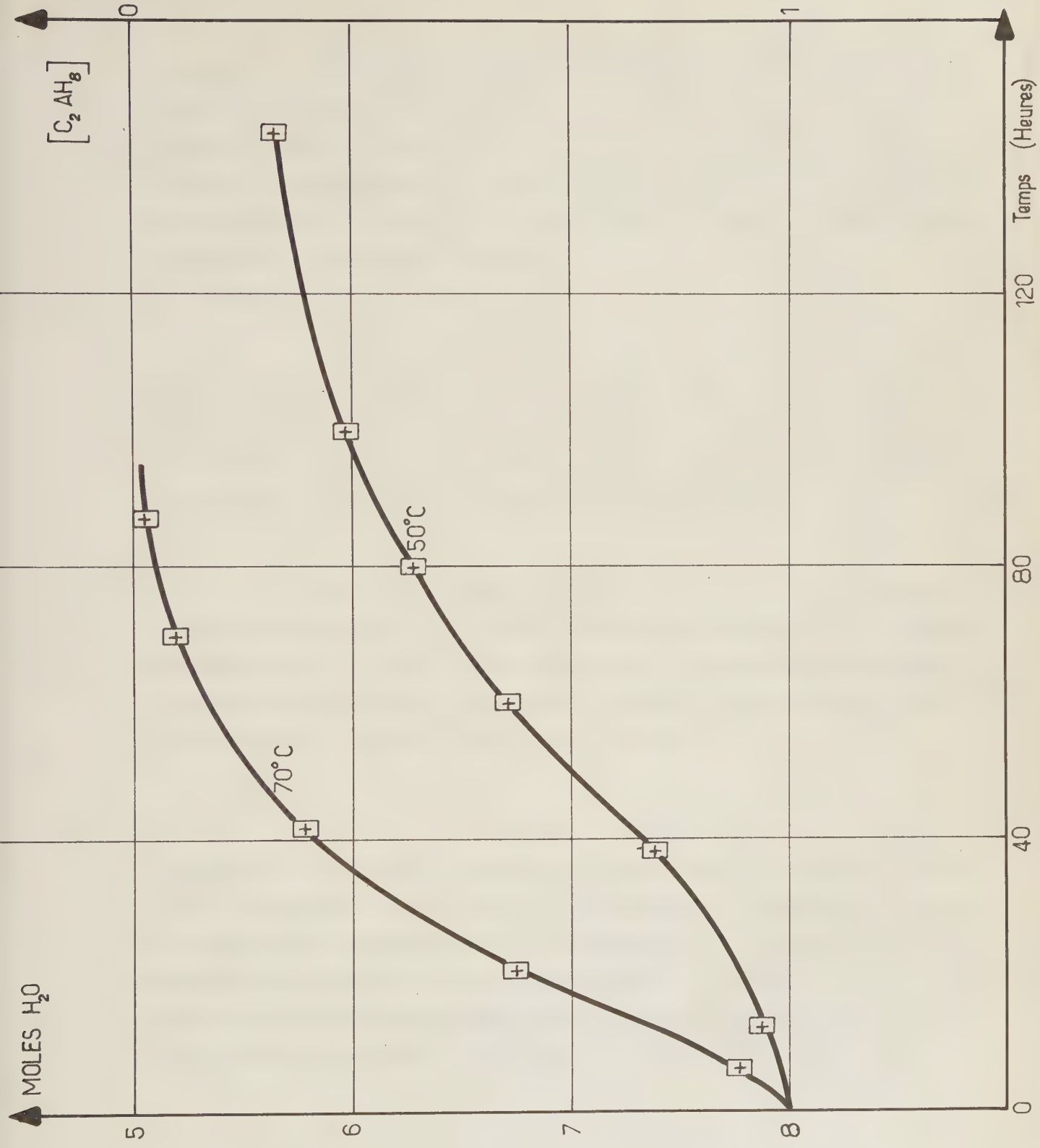


Fig 36

En pratique, il suffit de réaliser à des temps de réaction déterminés, des "trempes" et réhydratations maximales successives (abaissement de la température à l'ambiante et introduction d'un P_{H_2O} tel que le degré hygrométrique soit $>$ à 90 %) puis de déterminer le niveau d'hydratation "$8H_2O$" correspondant à la concentration de phase réhydratée, en établissant au-dessus de l'échantillon, une pression de vapeur d'eau très légèrement supérieure à la pression d'équilibre.

La figure 36 représente l'allure des courbes obtenues à 70°C et 50°C (sous les pressions de vapeur d'eau de 1 mm de mercure environ) par évolution d'un composé dont le degré d'hydratation était proche de $5H_2O$. On constate que ces courbes présentent un temps d'induction ou de germination d'autant plus important que la température est plus basse.

Nous avons effectué les analyses aux rayons X d'un composé totalement "stabilisé" et celui d'un autre composé contenant 3/4 de composé non réhydratable et 1/4 de phase réhydratable. Ces derniers spectres réalisés sous une atmosphère humide, présentaient les raies de diffraction de la page 124, plus le spectre du composé à $8H_2O$ très peu intense.

<u>Conclusion</u> : Etant donné l'existence de cette réaction d'évolution vers une phase irréversible, nous n'avons pas pu déterminer avec précision la nature des réactions de déshydratation ou de réhydratation se développant entre $6H_2O$ et $5H_2O$. Sur la figure 32 nous avons représenté en pointillé, la courbe qui nous a paru être <u>la limite d'existence du composé à $6H_2O$</u>, déterminée par des montées linéaires de température à pressions constantes de vapeur d'eau.

De plus, en effectuant des essais du type de ceux décrits page 112 il nous a semblé que nous avions affaire dans ce domaine à un système bivariant où le composé à $5H_2O$ constitue cependant une limite de déshydratation. Cette dernière constatation est en accord avec les résultats de G. EMSCHWILLER et ses collaborateurs (32), concernant les spectres infrarouges.

Quant à la nature apparemment bivariante du système, il semble qu'elle puisse se relier au fait que les spectres des composés à $5H_2O$ et $6H_2O$ soient identiques (avant que l'évolution décrite page 123 ait eu lieu).

Pour expliquer ces phénomènes, les mêmes hypothèses que dans le paragraphe relatif aux degrés d'hydratation 8 à $9H_2O$, peuvent être émises à l'exception évidemment de celles assimilant cette eau à de l'eau adsorbée.

6°) Etude cinétique sommaire de quelques réactions de déshydratation.

L'étude précédente et en particulier l'établissement du diagramme d'équilibre de la page 121 permet de prévoir un certain nombre de réactions possibles entre les diverses phases solides et la vapeur d'eau, mais on peut se demander comment ces réactions se déroulent au point de vue cinétique. C'est à cette question que veut répondre cette brève étude.

Tout d'abord on peut remarquer qu'il est difficile de comparer les vitesses de déshydratation et de réhydratation traduisant la réaction :

$$2CaO,Al_2O_3,8H_2O \rightleftharpoons 2CaO,Al_2O_3,6H_2O + 2H_2O$$

étant donné que les domaines d'existence des composés à $6H_2O$ et à $8H_2O$, ne sont pas symétriques par rapport à la courbe d'équilibre à cause de la fixation possible sur le composé à $8H_2O$ d'une quantité d'eau supplémentaire, adsorbée ou zéolitique: Nous nous somme donc contenté de l'étude isotherme de deux réactions de déshydratation.

Afin de limiter au maximum les phénomènes de diffusion des gaz à travers la texture de la poudre, nous avons opéré avec des quantités très faibles de produit, 30 mg environ de composé octahydraté, disposés dans une nacelle de diamètre 15 mm à fond plat, en réalisant un étalement aussi régulier que possible et en évitant tout tassement.

a) <u>Cinétique de déshydratation dans le domaine de l'eau adsorbée ou zéolitique</u>.

Nous avons effectué deux séries d'essais à 22°C et à 46,5°C respectivement. Les courbes obtenues sont représentées par les figures (37) et (38).

Ces courbes traduisent le départ de l'eau à température constante, en fonction du temps, par suite d'abaissements brutaux de la pression ,

celle-ci étant ensuite maintenue constante tout au long de la réaction. Chaque courbe correspond à une déshydratation à partir de $9H_2O$ environ, ce degré d'hydratation étant lui-même stable sous un degré hygrométrique de 97 à 98 %.

1°) à 46,5°C :

On obtient un réseau de courbes d'allures sensiblement identiques ; chaque équilibre est atteint en moins de 5 minutes (figure 38).

2°) à 22°C :

Les équilibres sont atteints également très rapidement (10 minutes environ) (figure 37), sauf pour les courbes correspondant aux valeurs de pressions moyennes (déterminant les isostères proches de l'isostère à 8,5 H_2O). Il est probable que ce phénomène qui n'apparaît pas à 46,5°C soit dû à l'existence de liaisons supplémentaires de nature physique, (passage d'une couche adsorbée à l'autre par exemple).

Remarque: Nous avons renoncé, étant donné la trop grande rapidité des réactions, à analyser les résultats précédents au point de vue cinétique. Cependant, divers essais réalisés avec des préparations différentes, ont donné des courbes d'allures identiques, et une assez bonne reproductibilité.

b) Etude cinétique de la réaction $2CaO,Al_2O_3,8H_2O \longrightarrow 2CaO,Al_2O_3,6H_2O + 2H_2O$.

Afin de comparer les courbes obtenues avec les précédentes, nous avons réalisé une série de déshydratations isothermes à 46,5°C.

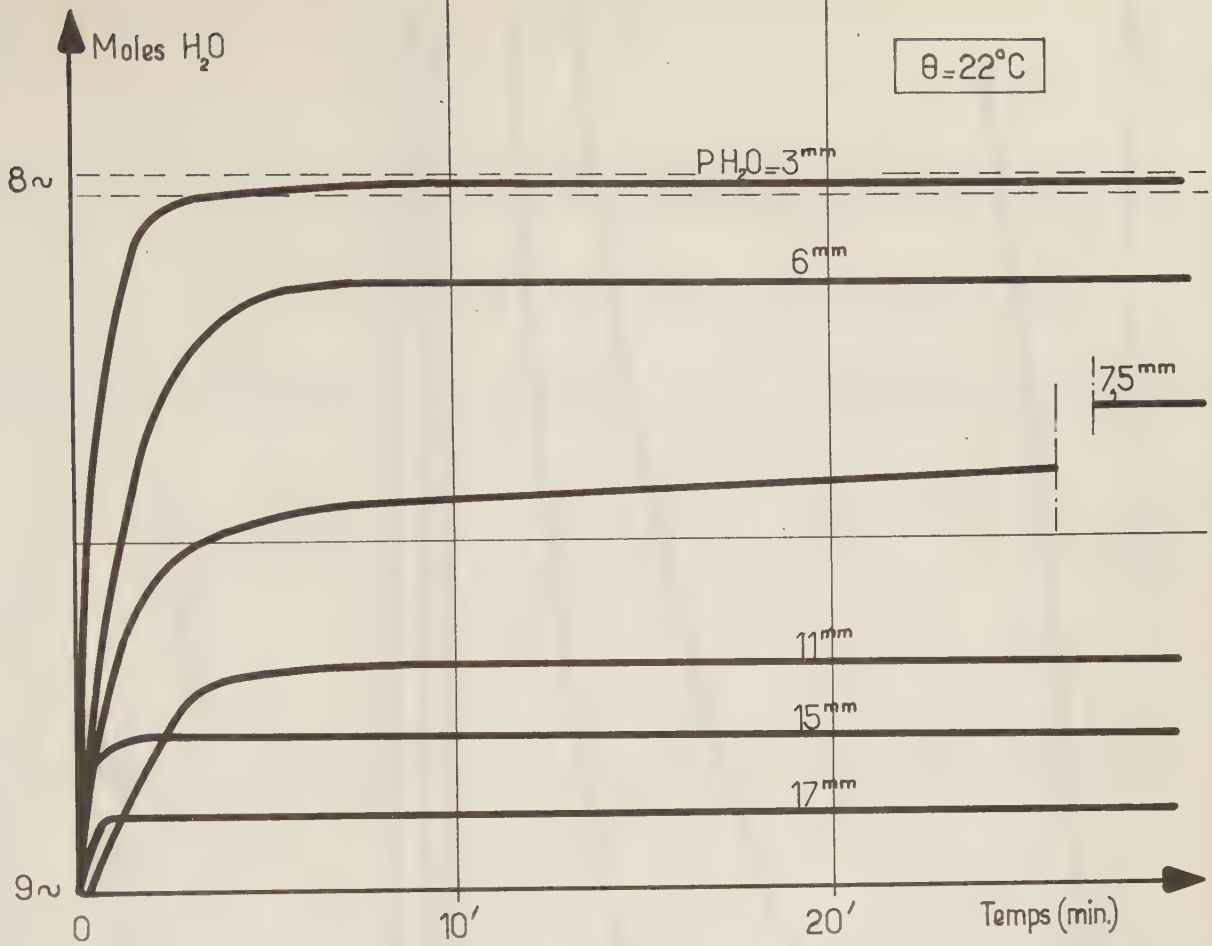

Moles H_2O
θ=22°C
8~
PH_2O=3mm
6mm
7,5mm
11mm
15mm
17mm
9~
0
10′
20′
Temps (min.)

Fig 37

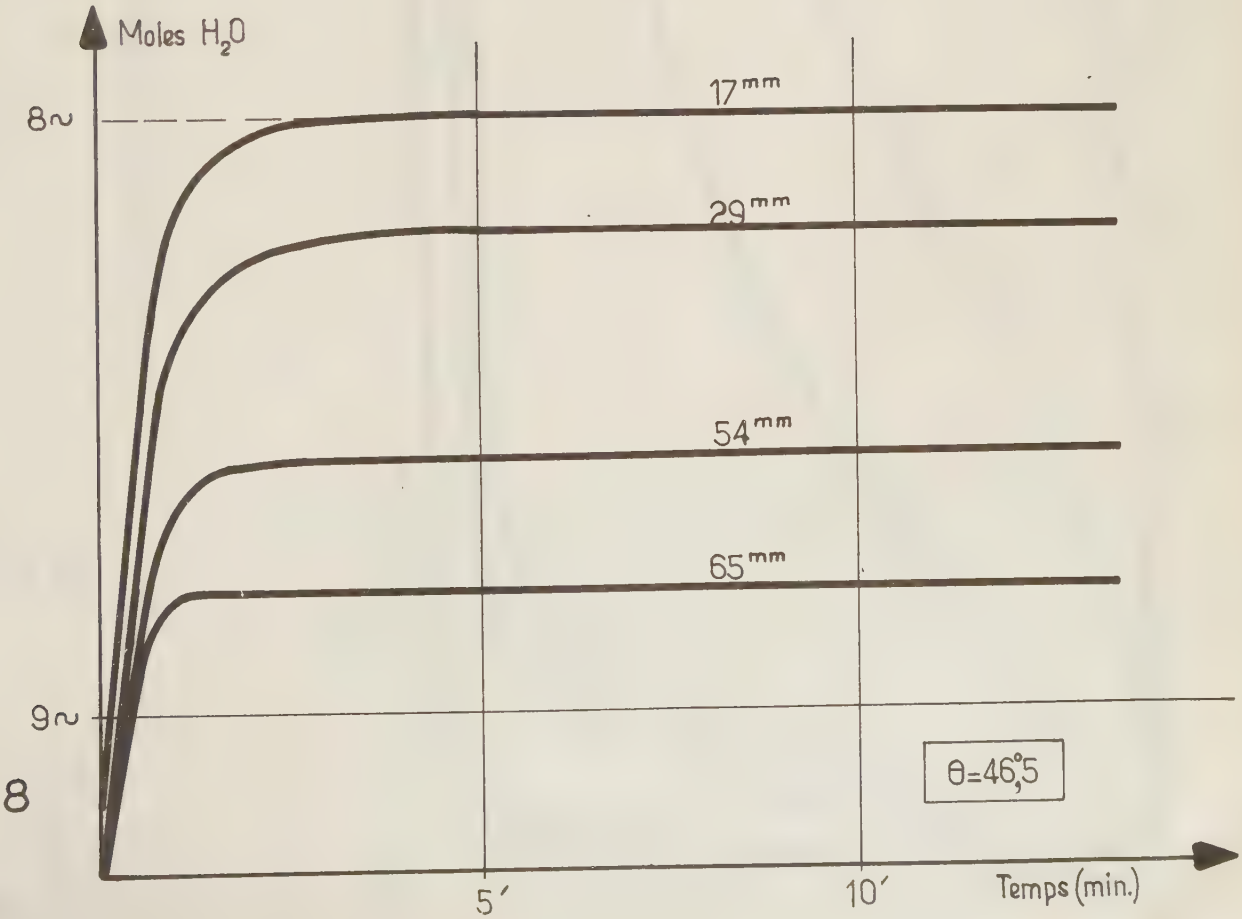

Moles H_2O
8~
17mm
29mm
54mm
65mm
9~
θ=46°,5
5′
10′
Temps (min.)

Fig 38

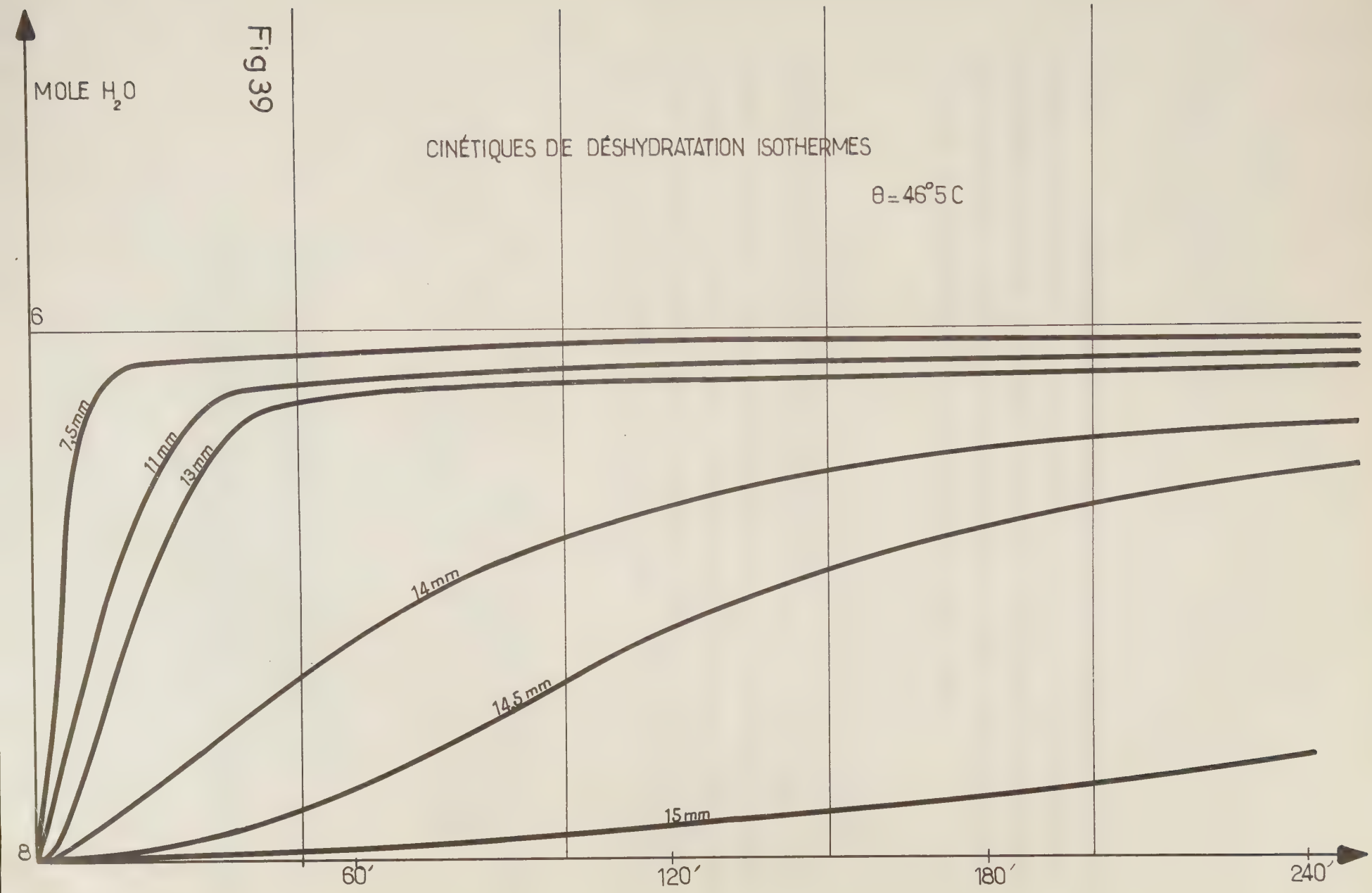


Fig 39
MOLE H_2O
CINÉTIQUES DE DÉSHYDRATATION ISOTHERMES
θ = 46°5 C
6
8
7,5mm
11mm
13mm
14mm
14,5mm
15mm
60′
120′
180′
240′

Le point de départ est l'hydrate à $8H_2O$ stable sous 17 mm de pression de vapeur d'eau à 46,5°C.

Nous avons effectué cette série de déshydratations en abaissant brusquement la pression de vapeur d'eau à 15, 14, 13, 11 et 3,5 mm de mercure, les déshydratations se poursuivant ensuite à ces différentes pressions maintenues constantes. On obtient un réseau de courbes représenté par la figure (39). Celui-ci est totalement différent de ceux obtenus précédemment.

Tout d'abord, les courbes tendent toutes vers une asymptote commune correspondant au niveau d'hydratation $6H_2O$. Les vitesses vont en croissant à mesure que l'écart de pression réalisé est plus grand par rapport à la pression d'équilibre. Aux petits écarts de pression, il existe une phase accélératoire, et la vitesse initiale tend vers zéro, à mesure que cet écart s'amenuise. L'existence de cette phase accélératoire montre la très grande inertie de la réaction au voisinage de l'équilibre, et par conséquent, les difficultés rencontrées dans la détermination de celui-ci.

Cette brève étude a le mérite de nous montrer, outre les ordres de grandeur des vitesses de réactions, la différence fondamentale existant entre les allures de courbes correspondant au départ d'eau entre 9 et $8H_2O$ d'une part, et entre 8 et $6H_2O$ d'autre part.

- Entre 9 et $8H_2O$, chaque courbe tend vers une limite distincte, et il n'apparaît pas de phases accélératoires.
- Entre 8 et $6H_2O$, chaque courbe tend vers une asymptote commune, correspondant au degré d'hydratation $6H_2O$.

Cette différence d'allure entre les courbes confirme totalement la distinction que nous avons faite entre les deux réactions : l'une semblant correspondre à un système bivariant, et l'autre à un système monovariant.

7°) Autres essais.

Les surfaces spécifiques de ce composé que nous avons pu mesurer, se sont révélées inférieures à 1 m^2/gr, quelles que soient les conditions de déshydratation et de porphyrisation.

Quant aux essais parallèles à ceux réalisés sur l'aluminate tétracalcique, relatifs aux réactions avec l'alcool méthylique, l'ammoniac.... ils se sont révélés négatifs. En particulier, la fixation d'alcool méthylique sur les différents hydrates a été négligeable.

Conclusion.

Les expériences que nous avons réalisées sur les hydrates de l'aluminate bicalcique, nous ont permis de mettre en évidence l'existence de 4 niveaux d'hydratation caractéristiques, à savoir :

$9H_2O$, $8H_2O$, $6H_2O$ et $5H_2O$.

De plus, nous avons tracé quelques isostères correspondant aux degrés d'hydratation compris entre 8 et $9H_2O$ et déterminé, pour la première fois à notre connaissance, la courbe d'équilibre entre les phases : $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$ et $2CaO,Al_2O_3,6H_2O$, phases dont nous avons donné les spectres de rayons X.

Nous avons enfin pu mettre en évidence l'existence d'un composé à $5H_2O$, totalement réhydratable en phase vapeur, s'il est préparé à basse température, mais évoluant peu à peu par chauffage ou vieillissement vers une forme non réhydratable dont nous avons relevé également le spectre de rayons X.

Nos travaux permettent de mettre en doute en particulier, les assertions de F.G. BUTTLER (21), lequel ne constatait pas de paliers au cours d'une déshydratation isobare ! Ainsi que les hydrates proposés par M.H. ROBERTS (20) , en particulier l'hydrate à $7,5H_2O$. Nos conclusions par contre, sont en accord dans leurs grandes lignes avec ceux de E.T. CARLSON (27) qui avait pressenti également l'existence des trois niveaux d'hydratations caractéristiques à 8 - 6 et $5H_2O$. Ce dernier auteur a également mis l'accent d'une façon sommaire, sur la perte de réversibilité consécutive à une déshydratation jusqu'à $5H_2O$ qu'il réalisa à 108°C.

En ce qui concerne la structure, nous n'avons pas nous-même abordé ce problème. Toutefois, des travaux réalisés à ce sujet auxlaboratoires de Recherches des Ciments Lafarge, ont abouti à la conclusion que ce composé possédait bien une maille hexagonale. L'indexation qu'ils en donnent, conforme à l'indexation traditionnelle, (les deux premières raies correspondant aux plans 001 et 002), permettrait de conclure à un rétrécissement de la maille par déshydratation.

III - AUTRES COMPOSES ETUDIES

Les renseignements que nous avons pu obtenir en ce qui concerne les aluminates monocalcique et tricalcique, sans être aussi détaillés que les résultats que nous venons d'exposer dans les deux chapitres précédents, apportent cependant d'utiles renseignements pour une meilleure connaissance de ces composés, et surtout des points de comparaisons intéressants, vis-à-vis des deux aluminates précédemment étudiés.

1°) Aluminate monocalcique CaO,Al_2O_3,xH_2O.

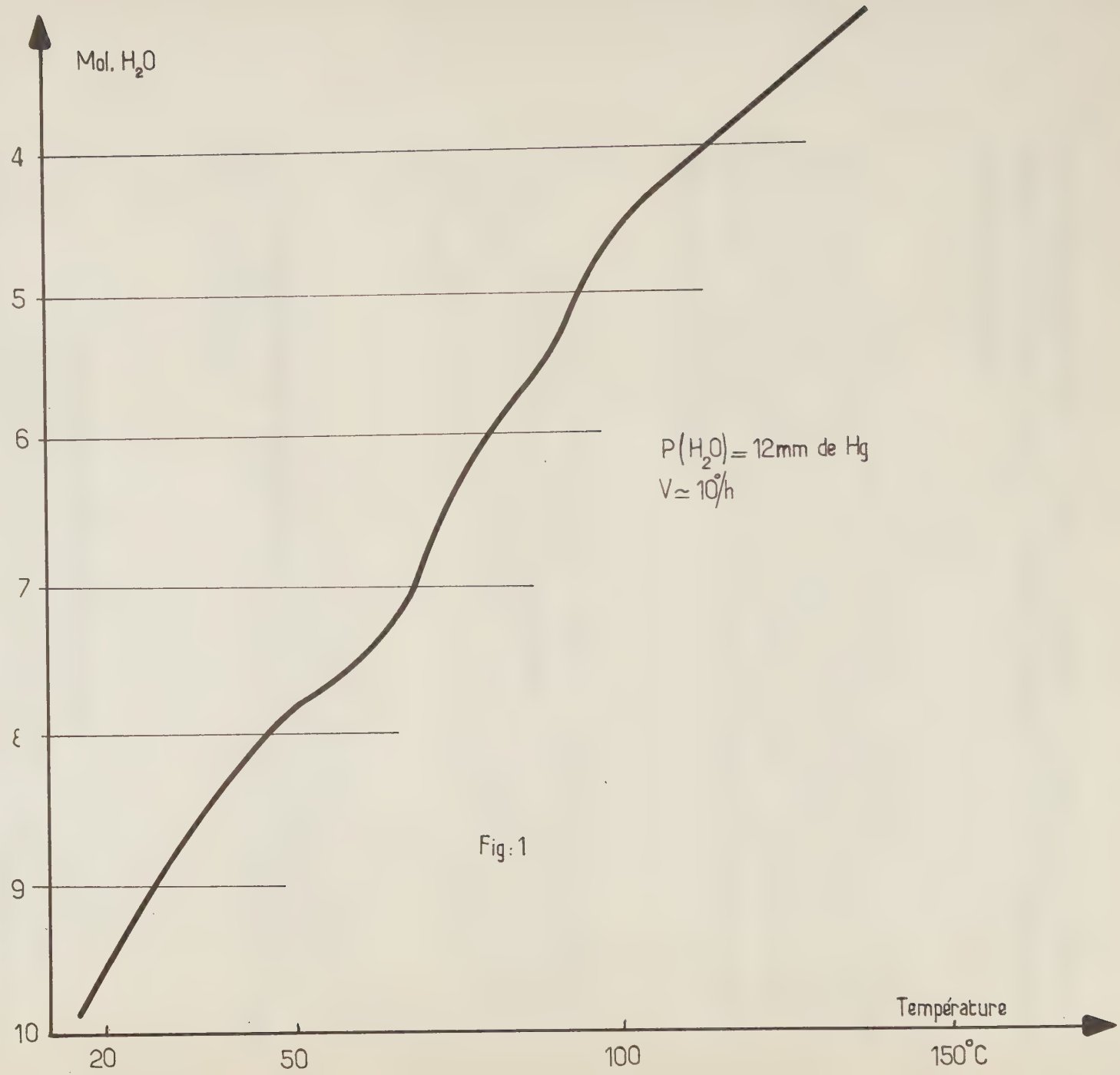
Les essais que nous avons effectués sur ce composé nous ont permis la mise en évidence d'un certain nombre de propriétés totalement différentes de celles des aluminates tétra et bicalcique. Pour cela, nous avons cependant mis en oeuvre l'ensemble des techniques utilisées dans les chapitres précédents.

a) Analyses thermogravimétriques.

Malgré le très grand nombre d'essais que nous avons réalisés en montées isobares de température sur cet aluminate, il ne nous a pas été possible de détecter l'existence de paliers comme pour les autres aluminates.

Dans tous les cas, et aussi lente que soit la montée de température, nous avons obtenu, sans plus, des courbes de déshydratations à pression constante de vapeur d'eau présentant un certain nombre de points d'inflexion qui correspondaient respectivement et en première approximation, aux divers degrés d'hydratation stoechiométriques, et parfaitement reproductibles au cours d'essais repris sur divers échantillons provenant de

Fig 40


Mol. H_2O
4
5
6
7
8
9
10
$P(H_2O) = 12$mm de Hg
$V \simeq 10°/h$
Fig : 1
Température
20
50
100
150°C

préparations différentes. La figure 40 représente par exemple, une courbe réalisée à 10°C/heure environ, et pour une pression de vapeur d'eau constante de 12 mm de mercure.

Nous avions pensé que les diverses ondulations de ces courbes, parfaitement reproductibles pour tous les échantillons que nous avons examinés, constituaient des amorces de paliers. Cependant, tous nos essais en vue de corroborer cette hypothèse, se sont révélés négatifs : à la vitesse de 0,5°C/heure par exemple, la courbe que nous avons obtenue, ne présentait pas d'ondulations plus marquées.

Il est possible que des essais de montées de température à pression constante de vapeur d'eau, infiniment lentes, puissent éclaircir ce problème, mais de tels essais pouvant demander plusieurs mois, étant donné la lenteur des réactions, nous n'avons pas pu, pour des raisons techniques, les mener à bien.

Au cours de nos expériences, nous avons pu noter cependant, que les réactions étaient réversibles, mais la vitesse d'une réhydratation semblait dépendre de la manière plus ou moins brutale avec laquelle le composé avait été déshydraté.

b) Mesure des surfaces spécifiques.

Contrairement aux autres composés étudiés dans le présent travail, la surface spécifique de cet aluminate, mesurée par adsorption d'azote, croît considérablement au fur et à mesure que sa teneur en eau diminue.

Nous avons ainsi pu déterminer les surfaces suivantes :

CaO,Al_2O_3 , $6,3H_2O$	Déshydraté à θ ambiante	39,8 m^2/gr
" $3,5H_2O$	" à 50°C	54 m^2/gr
" $2,5H_2O$	" " 100°C	77 m^2/gr
" $1,5H_2O$	" " 120°C	118 m^2/gr
" $0,5H_2O$	" " 180°C	128 m^2/gr

Remarque : Ces valeurs de surfaces spécifiques mesurées sur des composés déshydratés thermiquement, n'ont évidemment que la valeur d'essais préliminaires. Cependant, les laboratoires de Recherches des Ciments Lafarge ont trouvé récemment des ordres de grandeur sensiblement identiques aux nôtres, avec des composés déshydratés à basse température. Ces derniers laboratoires qui étudient actuellement plus en détail ces problèmes, ont pu montrer d'autre part, que la surface des échantillons variait également suivant leurs méthodes de préparation, et en particulier, suivant les méthodes de séchage, utilisant ou non l'alcool et l'éther pour éliminer l'eau intergranulaire. (Voir page 38).

c) Hydrolyse du diborane.

Nous avons réalisé sur ce composé, une série d'expériences de ce type, plus importante que pour les autres aluminates. Les essais d'hydrolyse ont été effectués à la température ambiante sur des composés déshydratés thermiquement.

Les résultats ont été les suivants :

Composé	Mode de déshydratation	Rapport $\frac{H_2}{B_2H_6}$		
$4CaO,Al_2O_3$ $10 \pm \varepsilon H_2O$	simple pompage de l'air de l'ampoule à réaction	4 à 6		
" $6,3H_2O$	vide à θ ambiante	2,90	2,77	2,36
" $3,5H_2O$	" " 50°C	2,09	2,08	2,07
" $1,5H_2O$	" " 120°C	1,80	1,74	1,73
" $0,5H_2O$	" " 160°C	1,62	1,76	1,11
" $0,4H_2O$	" " 180°C	1,30		

Le rapport H_2/B_2H_6 a été déterminé par trois fois au cours de la réaction et l'hydrogène formé a été pompé à chaque opération. Le pourcentage de B_2H_6 hydrolysé par rapport à l'eau totale susceptible de réagir était élevé.

On constate que le rapport d'hydrolyse du diborane H_2/B_2H_6 varie de 4 à 6 jusqu'au dessous de 2. Rappelons que ce rapport, H_2/B_2H_6 doit être égal à 1, s'il y a réaction avec des groupes hydroxyles, à 2, s'il y a réaction avec de l'eau de constitution moléculaire, et supérieur à 2, dans les cas où il y a réaction de B_2H_6 avec de l'eau moléculaire plus faiblement liée (adsorbée, capillaire, osmotique ....).

Les résultats de nos essais semblent montrer que la nature de l'eau liée à l'aluminate monocalcique paraît de nature essentiellement moléculaire, jusqu'à au moins $3,5H_2O$.

Au-delà de ce degré d'hydratation, le rapport H_2/B_2H_6 devient inférieur à 1, ce qui dénote la présence de groupes hydroxyles. Au stade actuel de nos investigations, nous ne pouvons pas dire si ces groupes hydroxyles préexistaient dans le solide ou s'ils ont été formés au cours de la déshydratation thermique.

Remarque : Ces résultats sont en accord avec les travaux que G. EMSCHWILLER et ses collaborateurs ont réalisés sur les spectres infra-rouges. Ces auteurs constatent qu'il subsiste toujours de l'eau moléculaire dans un produit déjà fortement déshydraté ($2,7H_2O$), tandis que dans tous les cas, la bande de valence des groupes OH^- reste large et très faible avec un maximum à 2,89 - 2,91 microns.

d) Etude radiocristallographique.

Notre étude radiocristallographique nous a révélé une fois de plus, le caractère très à part de cet aluminate.

Au cours de l'examen aux rayons X, de composés de plus en plus déshydratés, nous n'avons constaté l'apparition d'aucun spectre nouveau. Mais si la déshydratation n'entraîne aucun déplacement systématique de raies, elle entraîne par contre, une diminution progressive de l'intensité de celles-ci jusqu'à leur quasi-complète disparition, vers $4H_2O$.

La figure 41 représente par exemple l'allure de cette évolution en fonction de la déshydratation.

Il est curieux de constater d'autre part, que ce phénomène d'amorphisation progressive est réversible: par réhydratation des composés en phase vapeur, on observe une recristallisation et la réapparition d'un spectre identique au spectre du composé initial. Mais dans ce cas encore, on avons pu constater un retard assez grand de la recristallisation par rapport à la fixation pondérale d'eau.

Les raies du spectre de diffraction du composé $CaO,Al_2O_3,10H_2O \pm xH_2O$ sont données par le tableau ci-dessous :

Spectre DEBYE-SCHERRER de $CaO,Al_2O_3,10 \pm xH_2O$			
d (Å)	I	d (Å)	I
14,2	F	2,68	f
7,18	TF	2,54	m
5,37	tf	2,46	m
4,72	f	2,34	m
4,51	tf	2,26	m
4,15	tf	2,17	m
3,70	f	2,10	f
3,56	m	2,05	f
3,25	f	1,96	tf
3,08	f	1,93	f
2,90	m		
2,85			

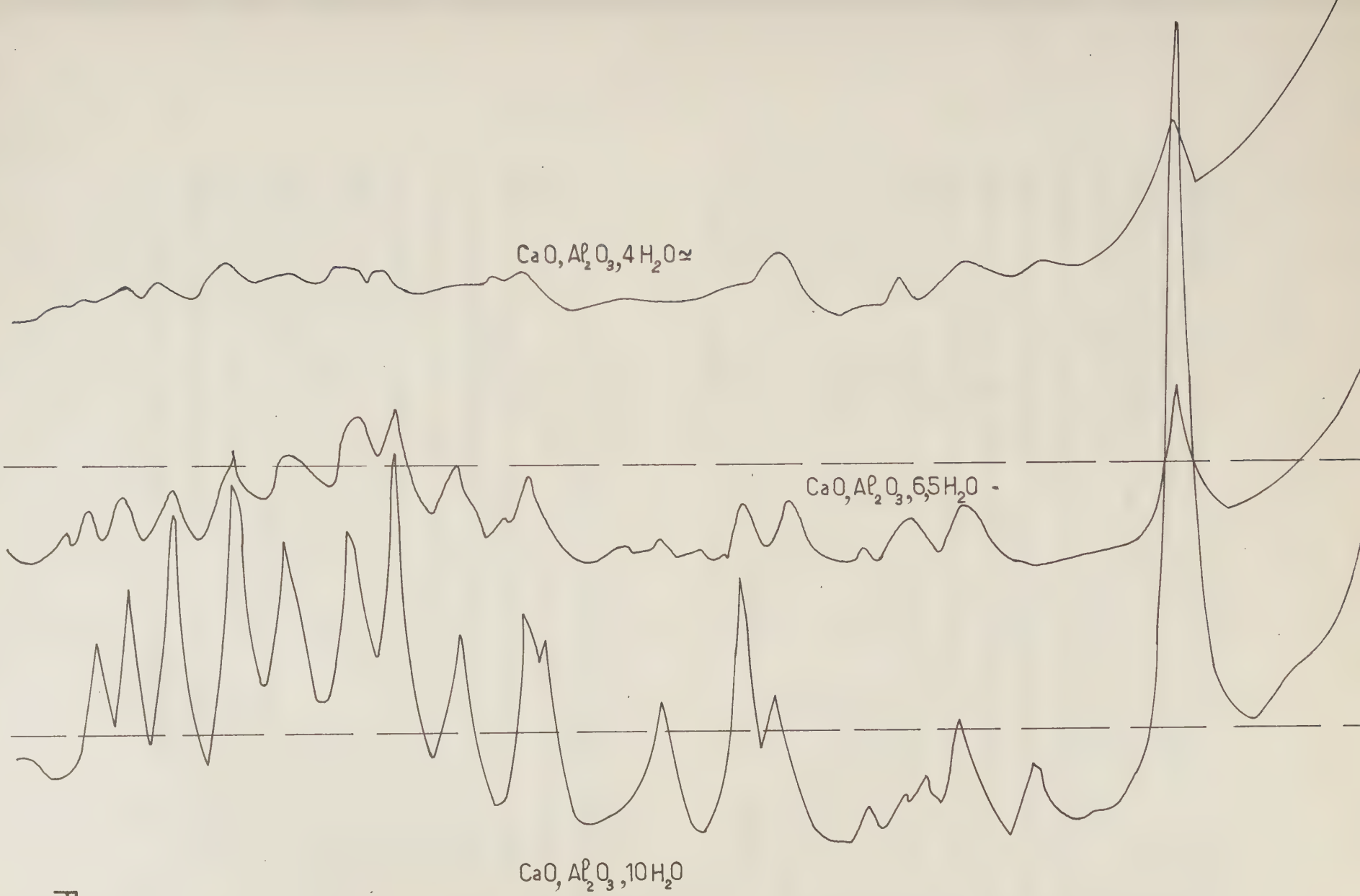


Fig 41

AMORPHISATION DE CaO, Al_2O_3, xH_2O
PAR DÉSHYDRATATION

Conclusion : Sous tous les angles, l'aluminate monocalcique apparaît différent des autres aluminates étudiés. L'étude aux rayons X et la thermogravimétrie permettent de penser que ce composé n'existe que sous une forme cristallisée à 10 $\pm$ xH_2O. L'eau liée à cet aluminate, apparaît d'autre part, presque entièrement de nature moléculaire et son départ libère des surfaces spécifiques de plus en plus grandes. Les seuls travaux que nous avons réalisés, sans permettre de tirer des conclusions définitives ont cependant permis d'utiles confrontations : J. LE BOT (37) par exemple, a pu montrer l'existence d'une discontinuité vers 6 ou $7H_2O$, dans l'évolution de la bande d'adsorption hertzienne : la température des maximum pour chaque fréquence étant décalée d'une vingtaine de degrés dans l'examen des composés à 7 et $6H_2O$ respectivement. De même l'énergie d'activation moyenne passe de 0,6 e V à 0,45 e V, au cours de cette transformation. Si l'on examine de plus près notre courbe de montée isobare de température, on constate que le degré d'hydratation $6H_2O$ constitue une sorte de centre de symétrie de cette courbe.

D'autre part, des examens au microscope électronique effectués par la Société des Ciments Lafarge, ont révélé l'existence dans ce composé, de deux phases : l'une amorphe, l'autre cristallisée, cette dernière étant seule responsable du spectre de rayons X. La déshydratation de ce composé affecterait d'abord préférentiellement, la phase amorphe, laquelle serait logée à l'intérieur de la structure cristalline. Sa déshydratation créerait des cavités accessibles aux molécules d'azote, d'où l'augmentation considérable de la surface spécifique au cours de la déshydratation. Cependant, dans l'éventualité d'une telle hypothèse, il n'en reste pas moins vrai que ces deux phases semblent posséder des stabilités très voisines. Les essais qui ont été réalisés devront sans doute être repris avec un soin encore plus grand, si l'on veut démontrer cette hypothèse : la déshydratation en particulier, doit être effectuée avec des moyens très doux, de façon à mettre en évidence toute discontinuité possible dans la stabilité de divers degrés d'hydratation .

ALUMINATE TRICALCIQUE : $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre consacré à la bibliographie, c'est sur l'aluminate tricalcique que nous possédons les renseignements les plus nombreux et les plus concordants. Les résultats que nous avons nous-même obtenus confirment la plupart de ces résultats antérieurs, ou s'interprètent correctement en fonction de ces derniers.

a) Analyses thermogravimétriques.

Un certain nombre d'essais préliminaires nous ont montré tout d'abord que l'aluminate tricalcique, contrairement à tous les aluminates précédents, ne perdait pas d'eau jusqu'à 150°C même sous un vide relativement poussé.

Notre appareillage ayant été plus spécialement conçu en vue d'études à des températures peu élevées, un seul essai de montée linéaire de température a été réalisé sur ce composé, à la vitesse de 6°C/heure environ, et sous la pression constante de vapeur d'eau de 4,6 mm de mercure. Cette expérience nous a montré l'existence d'un seuil de déshydratation vers 200 à 220°C, conduisant à un palier très net, correspondant à une teneur en eau voisine de 1,5 ou $2H_2O$. Une autre amorce de déshydratation a été constatée vers 450°C. Ces résultats préliminaires sont en accord avec les résultats antérieurs.

b) Mesures de la surface spécifique des composés et essais d'hydrolyse du diborane B_2H_6.

La surface spécifique des échantillons d'aluminate tricalcique, que nous avons pu mesurer, par adsorption d'azote à - 193°C, correspondait à une fraction de m^2/gr, ceci s'accordant d'ailleurs avec le fait que les cristaux de cet aluminate sont aisément visibles sous le microscope optique, même avec un grossissement peu important.

Deux essais d'hydrolyse du diborane ont été effectués sur des échantillons préalablement désorbés, sous un vide de 10^{-3}mm de mercure environ, pendant 12 heures, à 50°C d'une part, et à la température ambiante d'autre part.

Nous n'avons constaté aucune perte de points sensibles au cours de ces deux dégazages.

Les résultats ont été les suivants :

			H_2/B_2H_6	% d'eau ayant réagi par rapport au total
$3CaO,Al_2O_3,6H_2O$	désorbé à 50%	Réaction à 50°C	1,52	0,58 %
"	" ambiante	" à ambiante	1,54	0,7 %

On peut remarquer que :

1°) Un très faible pourcentage de l'eau a réagi par rapport aux 6 molécules totales. Ceci est normal, étant donné la faible surface de l'échantillon, et le fait d'autre part, que B_2H_6 ne réagit qu'avec l'eau superficielle.

2°) Le rapport d'hydrolyse, voisin de 1,5 semble traduire l'existence à la surface de ce composé d'un nombre égal de molécules d'eau et de groupes hydroxyles.

G. EMSCHWILLER et ses collaborateurs, ont pu montrer, grâce aux spectres infra-rouges, que les 6 molécules d'eau de ce composé étaient probablement combinées sous forme d'hydroxyles : la bande dite de déformation, correspondant à l'eau moléculaire (6 μ environ) étant à peine perceptible comparativement à la bande dite de valence, caractéristique des groupements OH^- (2,75 μ environ).

Nos résultats aboutissent à la même conclusion, et montrent de plus, que l'aluminate tricalcique retient superficiellement par adsorption, un certain nombre de molécules d'eau très solidement liées, ce nombre constituant cependant un pourcentage négligeable par rapport aux 6 molécules d'eau totales.

c) Analyses radiocristallographiques.

Nos résultats sur ce point n'apportent rien de nouveau. Le spectre du composé $3CaO,Al_2O_3,6H_2O$ que nous avons obtenu, étant en tous points identique aux spectres de la littérature, en particulier au spectre N° 3 de la page 8. Celui-ci conduit à attribuer,à ce composé, d'une façon indiscutable, une structure cubique centrée de maille égale à 12,57 Å.

CONCLUSION

En guise de conclusion, nous donnerons le bilan des principaux résultats acquis au cours de ce travail :

I - En ce qui concerne l'ALUMINATE TETRACALCIQUE, nous pensons pouvoir les résumer de la manière suivante : (61) (63)

a) L'existence d'une phase hydratée à $12H_2O$: $4CaO,Al_2O_3,12H_2O$ a été démontrée.

b) Nous avons également donné la preuve expérimentale de l'existence des phases à 13, 11 et $7H_2O$.

c) Il existe des transformations réversibles entre ces différentes phases.

d) Les équilibres entre les phases à 13 et $12H_2O$ d'une part, 12 et $11H_2O$ d'autre part, constituent des systèmes binaires univariants. Nous avons pu déterminer pour la première fois les courbes d'équilibres $P_{(H_2O)}$ en fonction de la température entre les différents composés, équilibres qui nous ont permis de déduire avec une approximation satisfaisante les valeurs des enthalpies et entropies normales des réactions : (Les enthalpies sont supérieures de 3 Kcal environ, à l'enthalpie de vaporisation de l'eau et les entropies supérieures de 7 Kcal/°/mole, à l'entropie normale de vaporisation de l'eau, se rapprochant donc davantage de l'entropie de sublimation de la glace).

Ces résultats permettent de penser que l'eau, responsable des degrés d'hydratation à 13, 12 et $11H_2O$, du moins, est liée stoechiométriquement à la structure sans que la liaison soit cependant très solide ; liaison ion-dipôle du type des hydrates réversibles ou peut être liaison hydrogène dans l'hypothèse d'une structure feuilletée.

Toutefois, on peut conclure qu'il ne s'agit ni d'eau d'adsorption, ni d'eau fortement liée à la structure par covalence de coordination. Il ne s'agit pas non plus d'eau zéolitique comme l'étude aux rayons X nous a permis de l'établir.

En effet, nous avons montré que le passage d'un degré d'hydratation stable à l'autre, entraîne une modification du spectre de diffraction des rayons X.

En comparant avec les résultats de la littérature donnant pour $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ deux variétés α et β, nos travaux permettent maintenant de comprendre qu'il s'agit en réalité de formes cristallines appartenant aux hydrates à 13 et $12H_2O$ respectivement ; l'hydrate à $11H_2O$ apparaissant lui-même comme une troisième phase de paramètres différents.

En poursuivant la déshydratation au-delà de $11H_2O$, nous avons apporté des arguments en faveur de l'existence d'une phase à $7H_2O$ correspondant à la formule $4Ca(OH)_2,2Al(OH)_3$, dans laquelle l'eau n'existerait pas sous forme moléculaire, mais sous forme de groupes hydroxyles, car on atteint avec cette phase, une limite de déshydratation sous vide à la température ambiante. Cependant, cette phase peut être décomposée thermiquement.

d) Nous n'avons pas pu établir de preuves formelles de l'existence d'une phase stœchiométrique à $9H_2O$. Toutefois, un certain nombre d'indices nous permettent d'envisager la possibilité d'une telle hypothèse, auquel cas l'eau comprise entre les degrés d'hydratation 9 et $7H_2O$ serait de nature zéolitique.

e) A l'autre extrêmité, vers les degrés d'hydratation élevés, nous observons, au-delà de $13H_2O$, la fixation possible d'eau supplémentaire, n'atteignant pas une molécule et donnant lieu à des équilibres isostériques. Cette fixation peut s'interpréter par conséquent comme caractéristique d'eau adsorbée ou zéolitique, d'autant plus que cette eau supplémentaire ne produit aucune modification du spectre de rayons X du composé $4CaO;Al_2O_3;13H_2O$ ou α.

f) Nous avons pu obtenir également des réactions de substitution d'une partie de l'eau par du méthanol, plus, une fixation d'alcool supplémentaire pouvant atteindre 8 molécules sur un composé à $11H_2O$.

g) Quant à la nature des réactions elles-mêmes, des précisions ont pu être apportées en ce qui concerne leurs mécanismes. Il apparaît par exemple d'une façon très netté, que les réactions se traduisent d'abord d'une manière pondérale, le réarrangement cristallin lui-même n'intervenant que progressivement à la suite de ce premier stade.

h) Nous n'avons pas pu préparer en phase vapeur, à partir du composé à $13H_2O$, l'hydrate à $19H_2O$ signalé par JONES et ROBERTS, comme étant l'hydrate stable au contact même de la solution-mère.

II - <u>En ce qui concerne l'ALUMINATE BICALCIQUE</u>. (62)

Les résultats suivants ont pu être obtenus :

a) Nous avons démontré l'existence de quatre degrés d'hydratation caractéristiques à savoir : $9H_2O$, $8H_2O$, $6H_2O$ et $5H_2O$.

b) Les phases à $8H_2O$ et $6H_2O$ constituent à l'équilibre un système binaire univariant:

$$2CaO,Al_2O_3,8H_2O \rightleftharpoons 2CaO,Al_2O_3,6H_2O + 2H_2O$$

La courbe d'équilibre caractérisant ce système a été déterminée pour la première fois à notre connaissance. Cette courbe nous a permis de calculer les valeurs des enthalpies et entropies normales des réactions. Ces valeurs sont sensiblement identiques aux valeurs trouvées dans les transformations de l'aluminate tétracalcique, permettant de déduire les mêmes conclusions que précédemment : eau liée peut solidement par liaison ion-dipôle ou liaison hydrogène.

c) Le composé à $8H_2O$ peut fixer une quantité d'eau supplémentaire correspondant approximativement à 1 mole, ce qui met en évidence le niveau d'hydratation $9H_2O$. Cette eau se fixe ou peut être extraite réversiblement, d'une manière continue au cours de réactions isothermes ou isobares. Le système apparemment bivariant qui a pu être ainsi mis en évidence, a été caractérisé par quelques isostères. Ces dernières ont permis de donner un ordre de grandeur de l'enthalpie molaire de la réaction. La valeur trouvée est comprise entre celle correspondant à la vaporisation de l'eau et celle déduite de la transformation : $\frac{1}{2}$ hydrate à $8H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}$ hydrate à $6H_2O + H_2O$

Cette fixation d'eau supplémentaire n'entraîne aucune modification du spectre du composé à $8H_2O$. Il s'agit donc probablement d'eau zéolitique.

d) La phase à $5H_2O$ semble constituer une limite de déshydratation réversible à la température ambiante.

Elle possède le même spectre de rayons X que la phase à $6H_2O$, ce qui permet de conclure que l'eau comprise entre les degrés d'hydratation 6 et $5H_2O$ constitue de l'eau zéolitique. Les réactions isobares et isothermes dans ce domaine paraissent également continues, mettant en évidence un système apparemment bivariant.

e) La phase à $5H_2O$ obtenue à basse température, peut se réhydrater en phase vapeur, mais par chauffage ou vieillissement, elle évolue vers une autre phase, possédant un spectre de rayons X différent et qui est incapable de refixer de l'eau en phase vapeur. La cinétique de cette évolution a pu être sommairement étudiée.

f) Les hydrates de l'aluminate bicalcique ne réagissent pas avec le méthanol et leur surface spécifique peu élevée ne croît pas avec la déshydratation.

g) Une étude cinétique sommaire de deux réactions de déshydratation a également permis de faire une distinction entre les différents types d'eau liés à cet aluminate.

III - <u>En ce qui concerne l'ALUMINATE MONOCALCIQUE</u>. (64)

a) Les déshydratations isobares de cet aluminate en montée de température, n'ont pas permis de mettre en évidence, d'hydrates stœchiométriques définis comme pour les autres composés.

b) La surface spécifique croît considérablement au fur et à mesure que sa teneur en eau diminue.

c) L'eau liée à cet aluminate apparaît d'autre part, essentiellement de nature moléculaire (hydrolyse du diborane).

d) La déshydratation entraîne la disparition de la structure cristalline et celle-ci réapparaît par réhydratation en phase vapeur.

Ces différents résultats confrontés avec les résultats acquis par d'autres techniques permettraient d'envisager ce composé comme étant constitué d'une phase amorphe et d'une phase cristallisée, phases qui posséderaient des stabilités très voisines.

IV - Enfin en ce qui concerne l'ALUMINATE TRICALCIQUE.

Nos résultats n'apportent pas de points nouveaux si ce n'est que ce composé semble fixer solidement par adsorption, une quantité très faible d'eau moléculaire.

V - L'ensemble de ces résultats montre l'efficacité des techniques expérimentales employées et en particulier, de celles qui ont pu être mises en œuvre grâce à notre montage original de thermogravimétrie.

Les principaux résultats relatifs aux aluminates tétra et bicalciques sont résumés dans les tableaux suivants :

ALUMINATE TETRACALCIQUE

Phases distinctes	Nature probable de l'eau	Nature des systèmes	Réaction ou équilibre	Enthalpies et entropies standards
$4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ ou α	adsorbée ou zéolitique	bivariant	$4CaO,Al_2O_3,13H_2O + xH_2O \rightleftharpoons 4CaO,Al_2O_3,13H_2O,(xH_2O)$	- - - - - - ?
	constitution moléculaire	monovariant	$4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ ou (α) $\rightleftharpoons$ $4CaO,Al_2O_3,12H_2O + H_2O$ ou (β)	$\Delta H^\circ_{298} = 13,7$ Kcal $\pm$ 2, $\Delta S^\circ_{298} = 35$cal/°/mole $\pm$
$4CaO,Al_2O_3,12H_2O$ ou β	constitution moléculaire	monovariant	$4CaO,Al_2O_3,12H_2O$ ou (β) $\rightleftharpoons$ $4CaO,Al_2O_3,11H_2O + H_2O$	$\Delta H^\circ_{298} = 13,7$ Kcal $\pm$ 2, $\Delta S^\circ_{298} = 34$cal/°/mole $\pm$
$4CaO,Al_2O_3,11H_2O$	constitution moléculaire	bivariant apparent	$4CaO,Al_2O_3,11H_2O$ $\Updownarrow$	
$4CaO,Al_2O_3,9H_2O$ hypothétique			hypothétique $4CaO,Al_2O_3,9H_2O + 2H_2O$ $\Updownarrow$	?
	zéolitique ?	bivariant apparent	$4CaO,Al_2O_3,7H_2O + 2H_2O$	?
$4CaO,Al_2O_3,7H_2O$ réversible $\downarrow$ chauffage ou vieillissement	constitution hydroxylique	irréversible	chauffage vieillissement $\downarrow$ $4CaO,Al_2O_3,7H_2O$ $\downarrow$ irréversible ?	
Phase irréversible $CaO,Al_2O_3,3H_2O$?				

La phase $4CaO,Al_2O_3,19H_2O$ semble impossible à préparer en phase vapeur par hydratation de $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$

SPECTRE DEBYE-SCHERRER DES HYDRATES DE L'ALUMINATE TETRACALCIQUE

$4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ ou (α)		$4CaO,Al_2O_3,12H_2O$ ou (β)		$4CaO,Al_2O_3,11H_2O$		$4CaO,Al_2O_3,7H_2O$	
d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I
8,22	F						
		7,92	F				
				7,6	F		
						7,4	F
4,63	tf					4,52	tf
		4,48	tf				
4,11	F						
3,89	m	3,96	F				
				3,90 ?	m	3,90 ?	m
				3,79	F		
3,52	tf	3,61	tf			3,70	F
répartition incertaine des raies							
2,88	m	2,875	m				
		2,79	f				
2,73	m			3,42	tf	3,45	tf
		2,69	f				
2,63	f	2,62	f				
						3,30	tf
				3,13	tf	3,13	tf
2,56	f						
2,45	m	2,466	m	2,86	m		
						2,805	m
2,36	m	2,375	f			2,67	f
2,31	f	2,30	f	2,55	tf		
				2,51	f		
						2,466	F
		2,225	m				
2,22	m			2,42	f	2,42	f
		2,17	f				
		2,11	f				
				2,30	m	2,26	m
2,05	m	2,05	m	2,20	f		
1,985	m	1,979	m			2,16	f
1,94	f	1,94	f	2,10	m	2,10	m
						2,05	m
				1,95	f	1,94	f
				1,86	f		
						1,84	mF

F : forte m : moyenne f : faible tf : très faible

ALUMINATE BICALCIQUE

Phases distinctes	Nature probable de l'eau	Nature des systèmes	Réaction ou équilibre	Enthalpies et entropies standards
$2CaO,Al_2O_3,9H_2O$ hypothétique	zéolitique ou solution solide miscible en toute proportion ? (C_2AH_9 - C_2AH_8)	bivariant apparent	$2CaO,Al_2O_3,8H_2O + xH_2O \rightleftharpoons 2CaO,Al_2O_3,8H_2O,(xH_2O)$ $(0 < x < 1)$ ou $(1-x)C_2AH_9 \rightleftharpoons xC_2AH_8 + xH_2O$ (sol. sol.) ?	ΔH(isostère $8,5H_2O$) = 12,7 Kcal
$2CaO,Al_2O_3,8H_2O$	constitution moléculaire	monovariant	$2CaO,Al_2O_3,8H_2O \rightleftharpoons 2CaO,Al_2O_3,6H_2O + 2H_2O$	ΔH°_{298} = 2×13,7Kcal ± ΔS°_{298} = 2×35 cal/°/mo ±
$CaO,Al_2O_3,6H_2O$	zéolitique	bivariant apparent	$2CaO,Al_2O_3,6H_2O \rightleftharpoons 2CaO,Al_2O_3,(6-x)H_2O+xH_2O$ $0 < x < 1$	
$2CaO,Al_2O_3,5H_2O$ instable (réversible)	constitution hydroxylique	irréversible	$2CaO,Al_2O_3,5H_2O \longrightarrow 2CaO,Al_2O_3,5H_2O$ réversible irréversible	
↓ chauffage ou temps				
$2CaO,Al_2O_3,5H_2O$ stable (irréversible)	constitution hydroxylique			

SPECTRE DEBYE-SCHERRER DES HYDRATES DE L'ALUMINATE BICALCIQUE

$2CaO,Al_2O_3,8H_2O$ à $(9H_2O)$		$2CaO,Al_2O_3,6H_2O$ et $2CaO,Al_2O_3,5H_2O$ (réversible, instable)		$2CaO,Al_2O_3,5H_2O$ irréversible	
d Å	I	d Å	I	d Å raies	I principales
10,6 à 10,7	F	8,6	F	7,50	F
5,30 à 5,37	F	4,76	f		
		4,35	F		
4,22	intensité tf variable				
4,08					
3,98					
		3,77	f	3,73	F
3,56 à 3,53	F	3,58	f		
		2,89	f		
2,86	m	2,86	m	2,87	m
2,78	f				
		2,72	m		
2,68	m	2,57	m		
2,54	m				
				2,49	m
2,48	f variable			2,45	m
2,42	f	2,466	m		
2,39	m	2,39	f		
2,36	f	2,31	f		
		2,28	f		
2,24	f variable				
2,22	f	2,22	m		
		2,17	f		
2,15	f	2,13	f		
2,10	m	2,04	m		
				1,865	f
1,965	f	1,97	f		
				1,67	m

F : Forte m : moyenne f : faible tf : très faible

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) C.E. TILLEY, R. MEGAW et M.H. HEY, "Hydrocalumite ($4CaO,Al_2O_3,12H_2O$) a new Mineral from Scawt Hill, Country Amtrim"
Mineral Mag. 23 146 , 607 - 15 (1934).
Ceram. Abstr. 15 1 , 38 (1936).

(2) J. BIED, "Recherches industrielles sur les chaux, ciments et mortiers" Paris (1926).

(3) H. LAFUMA, "Liants hydrauliques ; propriétés, choix et conditions d'emploi". Dunod, Paris (1952).

(4) H. KUHL, "Zement - Chemie", Berlin 1952.

(5) F.M. LEA, "The Chemistry of Cement and Concrete" Edward Arnold LTD (Editeurs) Londres 1956.

(6) G.E. BESSEY, Les hydrates de calcium et aluminium, Symposium on the Chemistry of Cement, Stockholm, 1938.

(7) H.H. STEINOUR "Aqueous Cementitious Systems Containing Lime and Alumina" Portland Cement Association, Bull. 34 (1951).

(8) P. LHOPITALLIER, "Les aluminates de calcium et les ciments alumineux", 4ème Symposium international de la chimie du ciment, Washington (1960).

(9) E.T. ALLEN, et H.F. ROGERS, Action of caustic alkalies on aluminium, Amer. Chem. J. 24, p. 304 - 318 (1900).

(10) W.H. Mac INTIRE, et W.M. SHAW, Soil Sci. 19, 125 - 51 (1925).

(11) T.THORVALDSON N.S. GRACE et V.A. VIGFUSSON, Canadian J. Research 1, 201 -13 (1929).

(12) G. ASSARSON - Sveriges Géol. Undessökn
Årsbok 30 n° 399 Stockholm (1936)
" 27 n° 379 " (1933)
- Z. anorg. u allgem. Chem. 191 333 - 9 (1930)
- " 200 385 - 408 (1931)
- " 205 335 - 60 (1932)
- " 214 158 - 66 (1933)
- " 222 321 - 36 (1935)
- Zement 23 1 - 3 15 - 20 (1934)
- " 26 293 - 8 315 - 5, 327 - 30 (1937).

(13) K. KOYANAGI, Zement, 22, 129 - 34 (1933).

(14) J. LEFOL, Thèse, Paris (1937).

(15) M.J. BROCARD, Thèse, Paris (1948).

(16) H. LE CHATELIER, Ann. mines, 11, 345 - 465 (1887).

(17) C.W.R. MYLIUS, Acta Aboensis, Math. et Phys. 7, n° 3, 151p (1933).

(18) L.S. WELLS, W.F. CLARKE et H.F. Mc MURDIE, J. Research, Nat. Bur. Stand. 30, 367 - 409 (1943).

(19) J. D'ANS et H. EICK "Zement, Kalk, Gips", 6, 197 -210 (1953).

(20) M.H. ROBERTS, "New calcium aluminates", J. appl. Chem. oct. (1957).

(21) F.G. BUTTLER, Thèse Aberdeen,(1958).

(22) F.E. JONES et M.H. ROBERTS, B.R.S. note E 965 (Août 1961).

(23) SELIGMAN et GREENING, Port. Cement Ass. Bull. 143 (1962).

(24) FEITNECHT - Helvetia, Chem. Acta, 25, 106 (1942).
25, 555 (1942).

(25) F.G. BUTTLER, L.S. DENT et F.W. TAYLOR, J. am. Ceram. Soc. mars (1959).

(26) R. SALMONI, Gazz Chim. Ital. 64, 719 - 34 (1934).

(27) E.T. CARLSON, J. Res. Mat. Bur. Stand. U.S.A. 61, 1 (1958).
" " " " " U.S.A. 59, 2 (1957).

(28) P. LONGUET, Rev. Mat. Constr. Ed. C, 443 - 444, p. 227 - 232 (1952).
C.R. 3ème Symp. Chim. du Ciment, Londres (1952).

(29) J. FARRAN, Publ. Tech. n° 78, Cerilh. (1956).

(30) PERCIVAL et TAYLOR, Com. Priv. 1958 - 1959.

(31) W. BUSSEN, Symp. Chim. Cim. Stockholm 1938.

(32) G. EMSCHWILLER, L. HENRY, R. RABOT et M.T. MOUNIER, J. Chem. Phys. 59, p. 419 (1962).

(35) L.S. DENT, Thèse Aberdeen 1957.

(36) E. BRANDENBERGER, Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. 13, 569 (1933).

(37) J. LE BOT, C.R. acad. Sc. (1962).

(38) E.P. FLINT, H.F. Mc. MURDIE et L.S. WELLS, J. Res. Bur. Stand. 26, 13 - 33, (1941).

(39) L. FORSEN, Zement, 22, 73 - 7, 87 - 91, 100 - 2 (1933).

(40) F.E. JONES, Symp. Chimie du Ciment Washington (1960).

(41) E. CALVET, Fac. Sc. Marseille.

(44) FAYANS, Z. für Kristall. 61, 18 (1925).

(45) J.D. BERNAL, "Le rôle de l'eau dans les substances cristallisées", coll. int. C.N.R.S. Paris, juin 1953.

(46) A.F. WELLS, The Crystal Structure of salt hydrates and complex halides. Quart. Rev. 7,380(1954)

(48) E. BADER, Zentralbl. Miner. Geol. 96 (1940).

(49) Von E. GRUNER, Die ormotische und zéolithische bindung der Flüchtiger Phase Kolloid Zeit, 111, n° 1. 31 - 46 (1948).

(50) GLEMSER, E. HARLET, Binding of water in cristallized Salt hydrates, Naturwissenschafter, 42, 534 (1955).

(51) P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale Tome I, Masson et Cie, Paris, 1956.

(52) P. STIGLITZ, Soc. Cim. Lafarge, Paris.

(53) P. BARRET, Bull. Soc. Chim. de France n° 165, 912 (1957).

(54) P. BARRET et R. PERRET, Bull. Soc. Chim. de France, n° 256, 1459 (1957).

(55) P. BARRET, Bull. Soc. Chim. de France, n° 58, 376 (1958).

(56) P. BARRET et A. COINTOT, Comptes Rendus 254, 3549 (1962).

(57) C. NACCACHE, Thèse, Paris (1960).

(58) M.T. MOUNIER et R. RABOT - Rev. Mat. Constr. 594, 196 .
- Publ. Techn. CERILH n° 123.

(59) U. HOFMANN, K. ENDELL, D. WILM - Z. angew. Chem. 47, 539 (1934).
- Z. Kristall. 86, 340 (1933).

(60) S.B. HENDRICKS, R.A. NELSON and L.T. ALEXANDER, Hydr. Mechanism of Clay Montmorillonite. J. Soc. Chem. ind. 62, 1457 (1940).

(61) P. BARRET, F. LAVANANT et R. RABOT, Comptes Rendus 252, 3057 (1961),

(62) F. LAVANANT, Comptes Rendus, 255, 1397 (1962).

(63) F. LAVANANT et P. BARRET, Comptes Rendus, 255, 1122 (1962).

(64) F. LAVANANT et P. BARRET, Bull. Soc. Chim. de France 398, 1122 (1962).

TABLE DES MATIERES

page

INTRODUCTION 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 4

1ère partie : Etude bibliographique des aluminates de calcium hydratés 5

I - Découverte et identification des composés 6

a) Aluminate tricalcique 6
b) Aluminate tétracalcique 7
c) Aluminate bicalcique 12
d) Aluminate monocalcique 13

II - Méthodes générales de préparations 15

III - Etude bibliographique du problème de l'hydratation 17

a) Aluminate tricalcique 17
b) Aluminate tétracalcique 18
c) Aluminate bicalcique 18
d) Aluminate monocalcique 20

IV - Théories de structures émises 22

Conclusion 25

2ème partie : Généralités sur le rôle de l'eau dans la substance solide 28

1er type de classification des hydrates 29

2ème type de classification des hydrates 32

METHODES EXPERIMENTALES 37

I - Préparation des composés 38

1°) Aluminate tricalcique 39
2°) Aluminate monocalcique 39
3°) Aluminate bicalcique 40
4°) Aluminate tétracalcique 40

Remarques générales 41

Contrôle des produits obtenus 42

II - Thermogravimétrie

1°) Réalisation d'une balance à hélice de quartz entièrement thermorégulée 43

A) Premier montage 43
B) Deuxième montage 45

a) Réalisation de la balance proprement dite 45
b) Introduction de la vapeur d'eau et régulation de la pression 45
c) Autres dispositifs 48
d) Enregistrement 50

2°) Diverses utilisations de la balance 52

A) Montées de température 52

a) Conditionnement et mise en place de l'échantillon 55
b) Montée de température proprement dite 56
c) Différents types de courbes obtenus 57

B) Déshydratations compensées 60

C) Tracés d'isothermes 63

D) Etudes cinétiques 64

III - Analyses radiocristallographiques 65

IV - Autres techniques 67

1°) Mesures des surfaces spécifiques 67

2°) Etude des réactions avec le diborane 68

RESULTATS EXPERIMENTAUX 72

I - Etude des états d'hydratation de $4CaO,Al_2O_3,13H_2O$ 73

Introduction 73

1°) Isothermes de réhydratation 74

2°) Isothermes de déshydratation 76

Essais d'interprétation de ces premiers résultats 77

3°) Montées de température isobares 80

4°) Etude radiocristallographique 83

a) Examen immédiat des composés 85
b) Examen des composés après vieillissement 86

1°) Composé à $13H_2O$ 86
2°) Composé à $12H_2O$ 89
3°) Composés à $11H_2O$ et $7H_2O$ 92

Conclusion 94

5°) Problèmes de structure - Indexation des spectres 95

6°) Etablissement des diagrammes d'équilibres entre phases 96

7°) Déshydratation au-delà de $11H_2O$ 101

8°) Autres essais 103

a) Réaction avec CH_3OH 103
b) Réaction avec C_2H_5OH 105
c) Réaction avec C_6H_6 105
d) Mesure des surfaces spécifiques 105
e) Réaction avec B_2H_6 106

Conclusion 105

II - Etude des hydrates de l'aluminate bicalcique 108

1°) Remarques préliminaires 108

2°) Montées de température à $P(H_2O)$ constant 110

3°) Etude des degrés d'hydratation de 8 à $9H_2O$ 112

a) Etude thermogravimétrique des mécanismes 112
b) Etude radiocristallographique 114
c) Isostères du système $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$ + eau 116

4°) Etude des réactions entre 8 et $6H_2O$ 118

a) Etude thermogravimétrique des mécanismes 118
b) Etude radiocristallographique 119
c) Détermination de la courbe d'équilibre entre $2CaO,Al_2O_3,8H_2O$ et $2CaO,Al_2O_3,6H_2O$ 120

5°) Etude des réactions entre 6 et $5H_2O$ 123

a) Etude radiocristallographique 124
b) Vitesse de formation de C_2AH_5 non réversible 125

6°) Etude cinétique sommaire de quelques réactions de déshydratation 127

a) Cinétique dans le domaine eau dadsorbée ou zéolitique. 128
b) Cinétique de la réaction : $2CaO,Al_2O_3,8H_2O \longrightarrow 2CaO,Al_2O_3,6H_2O + 2H_2O$ 130

7°) Autres essais 131

Conclusion 131

III - Autres composés étudiés 133

1°) Aluminate monocalcique $CaO.Al_2O_3.xH_2O$ 133

a) Analyses thermogravimétriques 133
b) Mesures des surfaces spécifiques 134
c) Hydrolyse du diborane 135
d) Etude radiocristallographique 137

Conclusion 138

2°) Aluminate tricalcique 139

a) Analyses thermogravimétriques 139
b) Mesures des surfaces spécifiques et hydrolyse du diborane 140
c) Analyse radiocristallographique 140

CONCLUSION 142

Tableaux synoptiques résumant les principaux résultats à propos des aluminates tétra et bicalcique 149

Références bibliographiques